ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE
STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG
VON

ARRHENIUS-Stockholm, BECKMANN-Berlin, BERTHELOT-Paris, BREDIG-Karlsruhe, BRUHL-Heidelberg, COHEN-Utrecht, GOLDSCHMIDT-Kristiania, GULDBERG-Kristiania, GUYE-Genf, HABER-Berlin, HANTZSCH-Leipzig, HORSTMANN-Heidelberg, LANDOLT-Berlin, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LEHMANN-Karlsruhe, MENDELEJEFF-St. Petersburg, MENSCHUTKIN-St. Petersburg, L. MEYER-Heidelberg, V. MEYER-Heidelberg, NERNST-Berlin, NILSON-Stockholm, NOYES-Pasadena, PETTERSSON-Stockholm, PFAUNDLER-Graz, RAMSAY-London, RAOULT-Grenoble, RICHARDS-Cambridge, SCHIFF-Modena, SPRING-Lüttich, STOHMANN-Leipzig, THOMSEN-Kopenhagen, THORPE-London, WAAGE-Kristiania, WALDEN-Rostock, WEGSCHEIDER-Wien
SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN UND **C. DRUCKER**

---

108. BAND, 3./4. HEFT

MIT 26 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG
AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.
1924

Ausgegeben am 15. Februar 1924
Printed in Germany

Inhalt.

Seite

H. Freundlich und *Benny Schalek*, Über die Zähigkeit und Elastizität kolloider Lösungen. (Mit 7 Figuren im Text) 153

A. Szegvari, Zur Theorie der Elastizität kolloider Lösungen. (Mit 5 Figuren im Text) 175

J. N. Brönsted und *Kai Pedersen*, Die katalytische Zersetzung des Nitramids und ihre physikalisch-chemische Bedeutung. (Mit 8 Figuren im Text) 185

Chr. Winther, Die Oxydation des Jodwasserstoffs im Dunkeln und im Lichte. Ein Beitrag zur Theorie des photochemischen Prozesses. (Mit 10 Figuren im Text) 236

Bücherschau.

Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien. 5. Aufl. 275

Erich von Tschermak, Versuche über Pflanzenhybriden. Zwei Abhandlungen. 4. Aufl. . . 276

Hans Handovsky, Grundbegriffe der Kolloidchemie und ihre Anwendungen in Biologie und Medizin 277

P. Cermak, Die Röntgenstrahlen 277

Rudolf Höber, Physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe. 5. Aufl. 278

A. Franke, Leitfaden für chemische Übungen der Studierenden der Medizin. 2. Aufl. . . 279

E. Wedekind, Stereochemie. 3. Aufl. 279

Joseph Petzoldt, Die Stellung der Relativitätstheorie in der geistigen Entwicklung der Menschheit. 2. Aufl. 280

Druckfehlerberichtigung 280

Wir bieten an eine vollständige Serie von:

Zeitschrift für physikalische Chemie
Band 1—100 (1887—1922) in Halbleinen gebunden mit Generalregister zu den Bänden 1—50

ferner:

1 **Liebigs Annalen der Chemie und Pharmazie**
Band 1—412, Suppl. 1—8 u. Register 1—380 (1832—1916)

1 **Annalen der Physik und Chemie** komplett vom Beginn (1790) bis 1918. Gebunden

1 **Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft**
Band 1—53 (1868—1921)

1 **Chemisches Zentralblatt**, Jahrgang 1830—1920.

Buchhandlung Gustav Fock, G. m. b. H.
in Leipzig, Schloßgasse 5

Über die Zähigkeit und Elastizität kolloider Lösungen.

Von

H. Freundlich und Emmy Schalek.

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.)

(Eingegangen am 6. 12. 23.)

Schon aus einer Reihe von Untersuchungen[1]) geht hervor, dass sich viele kolloide Lösungen bezüglich ihrer Zähigkeit merklich anders verhalten als reine Flüssigkeiten und echte Lösungen, und zwar zeigt es sich, dass das Poiseuillesche Gesetz für viele Sole bei kleinen Drucken nicht mehr gilt. Sie erscheinen zäher, als man es aus den Werten des Zähigkeitskoeffizienten bei höheren Drucken folgern würde. So kommt es, dass man mit verschiedenen Verfahren zur Messung der Zähigkeit, die bei reinen Flüssigkeiten und echten Lösungen Übereinstimmung in den Werten des Zähigkeitskoeffizienten ergeben, für kolloide Lösungen ganz verschiedene Werte erhält, weil die Bewegung der Flüssigkeit bei dem einen Verfahren, etwa dem Ausfluss aus einer Kapillarröhre, unter ganz anderen Druckbedingungen verläuft als bei einem anderen, etwa bei der Messung auf Grund der Dämpfung einer schwingenden Scheibe. Auch die Ursache für dieses Verhalten darf

[1]) Namentlich Garrett, Über die Viskosität und den Zusammenhang einiger Kolloidlösungen, Diss., Heidelberg 1903; Du Pré Denning, Über die Viskosität und die magnetische Doppelbrechung der kolloidalen Eisenoxydhydrate, Diss., Heidelberg 1904; Hatschek, Kolloidzeitschr. **13**, 88 (1913); W. R. Hess, Pflüg. Arch. **162**, 187 (1915); Kolloidzeitschr. **27**, 154 (1920) (dort auch Angaben über frühere Arbeiten, die bis 1906 zurückgehen); Rothlin, Biochem. Zeitschr. **98**, 34 (1919); Gann, Kolloidchem. Beih. **8**, 81 ff. (1916).

als sicher festgestellt gelten[1]). Es beruht darauf, dass die Sole nicht nur zäh, sondern auch elastisch sind, und dass sich bei kleinen Drucken die Elastizität besonders bemerkbar macht. Es wird deswegen im folgenden vielfach ohne weiteres von einer Elastizität der Flüssigkeiten gesprochen werden, wenn sie eine derartige Abweichung vom Poiseuilleschen Gesetz zeigen. Die Grösse, die man bei solchen Solen misst, ist also gar nicht der wahre Zähigkeitskoeffizient, sondern eine Grösse, in der auch der elastische Einfluss steckt. Aus der nachfolgenden Untersuchung von Szegvari wird aber hervorgehen, dass man dennoch den in der üblichen Weise berechneten „Zähigkeitskoeffizienten" zu weiteren Rechnungen benutzen kann. Der nicht dem Poiseuilleschen Gesetz gehorchende „Zähigkeitskoeffizient" soll im folgenden als Widerstandsgrösse w bezeichnet werden, während der wahre Zähigkeitskoeffizient nach wie vor η heisst.

Obwohl dieses Gebiet in verschiedener Richtung bearbeitet worden ist, schien es erwünscht, eine weitere Untersuchung dieser Erscheinung durchzuführen. Die bisherigen Messungen beziehen sich wesentlich auf hydrophile Sole, wie die der Gelatine, der Stärke u. a. Es fehlen Versuche an hydrophoben Solen und vor allem an jenen Solen der Metallhydroxyde, die zwischen beiden stehen. Unter diesen zeichnen sich mehrere, wie z. B. das Sol des Vanadinpentoxydes, noch durch die langgestreckte Form ihrer Teilchen aus, und es schien wichtig, das elastische Verhalten solcher Stäbchensole kennen zu lernen.

Die Versuchsanordnung.

Es war erwünscht, zwei recht verschiedene Verfahren zur Messung der Zähigkeit zu benutzen, um so einen möglichst grossen Bereich von Drucken einzubeziehen. Die gebräuchlichste Anordnung, das Ostwaldsche Viskosimeter, bei dem man die Ausflussgeschwindigkeit einer Flüssigkeit aus einer senkrecht stehenden Kapillare misst, ist für unsere Ziele wenig geeignet, da man nicht ohne weiteres die Drucke erheblich zu ändern vermag. Und man muss ja dazu in der Lage sein, weil man sonst nicht die Gültigkeit des Poiseuilleschen Gesetzes bei verschiedenen Drucken prüfen kann. Zweckmässiger ist eine Anordnung mit einer wagerecht liegenden Kapillare. Es wurde die von W. R. Hess[2]) benutzte angewendet. Sie mag hier kurz geschildert werden, denn einmal ist sie nicht allgemein bekannt, und

[1]) Siehe vor allem die unter Note 1 auf S. 153 erwähnten Arbeiten von W. R. Hess und Hatschek.

[2]) Eine ausführliche Beschreibung bei Rothlin, loc. cit., S. 153.

dann ist es dringend erwünscht, dass man bei der Messung der Zähigkeit kolloider Lösungen völlig von dem Ostwaldschen Viskosimeter abgeht und ausschliesslich das Hesssche benutzt; man sollte ja stets bei Solen prüfen, ob das Poiseuillesche Gesetz gilt oder nicht, ob man also mit einer Elastizität zu rechnen hat oder nicht.

Das Verfahren von Hess ist ein relatives. Man vergleicht das Volumen, das von einem Sol aus einer Kapillare fliesst, mit dem Volumen, das vom Wasser (oder einer anderen Vergleichsflüssigkeit) durch eine zweite Kapillare tritt. Es finden sich also zwei Kapillaren vom Radius r_1 und r_2 und den Längen l_1 und l_2 genau horizontal nebeneinander in einem Wassermantel (siehe Fig. 1). Dieser wird durch Wasser, das aus einem Thermostaten durch ihn hindurch gepumpt wird, bei konstanter Temperatur gehalten. Die Kapillaren erweitern sich möglichst gleichmässig zu zwei weiteren Rohren R_1 und R_2, die beide mit einer Millimeterteilung versehen sind. Beide Messrohre sind auf der einen Seite durch ein T-Stück verbunden, das dann mittels des Dreiwegehahnes H_3 mit dem Gummiballon G in Verbindung gesetzt werden kann, bzw. durch ein in dem Gummiballon befindliches Loch mit der Aussenluft. Diese Vorrichtung dient lediglich dazu, die Kapillaren mit Flüssigkeit zu durchspülen oder die Flüssigkeiten in R_1 und R_2 in die Nullstellung zu bringen. Der Dreiwegehahn H_4 stellt die Verbindung zum Quecksilbermanometer M_1 her, der Hahn H_5 die mit dem Wassermanometer M_2 sowie zur Wasserstrahlpumpe. Man verwendet das Wassermanometer, wenn man Drucke unter 10 mm messen will. Zwischen H_3 und H_4 ist mittels eines T-Rohres der Luftpuffer P eingeschaltet. Sein im Vergleich zum Volumen der Rohre R_1 und R_2 grosser Fassungsraum verbürgt eine genügende Druckkonstanz während der Messung.

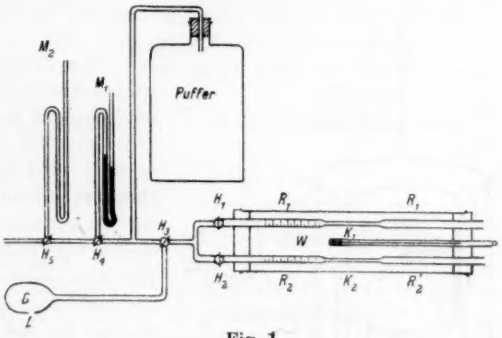


Fig. 1.
Viskosimeter nach Hess.

Der Gang einer Messung ist im allgemeinen der folgende. Man stellt im Manometer M_1 und in der Druckflasche P beliebige Unterdrucke her, öffnet dann die Verbindung zu den Kapillaren durch H_3 und saugt Wasser in beide Kapillaren ein, und zwar in der Kapillare K_1 bis zu dem Teilstrich 10 (bzw. 20 oder 30) im Messrohre R_1. Die Stellung des Wassers im anderen Messrohre R_2 wird abgelesen. Nun füllt man in K_2 ein Sol ein und lässt es genau so weit eintreten, wie vorher das Wasser im Rohr R_2 stand. In K_1 wird gleichzeitig wieder Wasser eingesaugt; dies dringt jetzt über den Teilstrich 10 hinaus, weil die Zähigkeit des Sols grösser ist und demgemäss in der Zeit, in der vom Sol in K_2 das gleiche Volumen eindringt wie vom Wasser im vorhergehenden Fall, ein grösseres Volumen in K_1 durchfliesst. Gilt für beide Flüssigkeiten das Poiseuillesche Gesetz, so hat man für das Wasser in R_1 die Beziehung:

$$v_1 = \pi R_1^2 b_1 = \frac{\pi r_1^4}{8 l_1} \cdot \frac{t}{\eta_1}, \qquad (1)$$

für das Sol in R_2:

$$v_2 = \pi R_2^2 b_2 = \frac{\pi r_2^4}{8 l_2} \cdot \frac{t}{\eta_2}. \tag{2}$$

Hier sind v_1 und v_2 die durchgetretenen Volume, b_1 und b_2 die Teilstriche auf den Rohren R_1 und R_2, t die Durchflusszeit und η_1 bzw. η_2 die Zähigkeitskoeffizienten des Wassers bzw. des Sols. Aus Gleichung (1) und (2) folgt:

$$\frac{\eta_2}{\eta_1} = \frac{R_1^2 r_2^4 l_1}{R_2^2 r_1^4 l_2} \cdot \frac{b_1}{b_2} = k \frac{b_1}{b_2}. \tag{3}$$

Es verhält sich also bis auf eine Konstante, die von den Abmessungen des Apparates abhängt, die Zähigkeit des Sols zu der des Wassers wie die Zahl der auf dem Rohre R_1 abgelesenen Teilstriche zu der auf dem Rohre R_2 abgelesenen. Der Wert von k wurde bestimmt, indem man in beide Kapillaren Wasser einsog, es ist ja dann:

$$k = \frac{b_2}{b_1}.$$

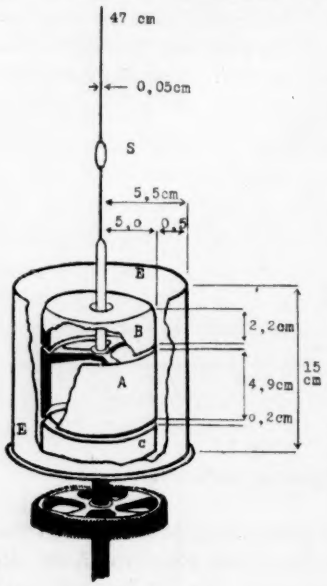


Fig. 2.

Das Füllen der Messrohre geschieht durch starkes Ansaugen aus einem Schälchen mittels eines umgebogenen Röhrchens. Bei einiger Geschicklichkeit kann die Bildung von Bläschen vermieden werden. Das Röhrchen muss aber während der Messung entfernt werden, da sonst Druck oder Zug auf die Flüssigkeit ausgeübt würde. Der Druckbereich lag durchschnittlich zwischen 10 und 50 mm *Hg*. Eine obere Grenze ist dadurch gegeben, dass die Strömung des Wassers turbulent wird. Ein Nachteil der horizontalen Lage der Kapillaren besteht darin, dass der Meniskus der Flüssigkeit nicht immer gut ausgebildet ist, zumal bei Flüssigkeiten mit kleiner Oberflächenspannung. So konnte z. B. die Widerstandsgrösse einer 0·1%igen *Na*-Oleatlösung auf diesem Wege nicht gemessen werden, weil der Meniskus zu Beginn beim Aufsaugen zurückwich, während die Flüssigkeit selbst unten in der Röhre vorfloss und erst nach einer Weile die obere Schicht sich nach vorn in Bewegung setzte. Bei allen anderen Flüssigkeiten liessen sich auf diesem Wege die Werte der Zähigkeit (bzw. Widerstandsgrösse) gut wiederholen, auf etwa ±0·02 der relativen Zähigkeit. Meist wurde eine auf- und absteigende Reihe von 10 zu 10 mm *Hg* gemessen. Es ist darauf zu achten, dass am Schluss der Messung der Hahn H_2 gegen die Atmosphäre geöffnet wird, damit auf beiden Seiten der Kapillaren Atmosphärendruck herrscht.

Als zweite Anordnung diente das Couettesche Viskosimeter in der von Hatschek abgeänderten Form[1]). Wenn dieses auch schon mehrfach beschrieben worden ist, so ist es dennoch in Fig. 2 noch

[1]) Siehe Hatschek, loc. cit., S. 153; ferner Couette, Ann. de Chim. et de Phys. (5) **21**, 433 (1890).

einmal dargestellt und mag kurz geschildert werden, um den später zu erörternden Unterschied mit dem Hessschen Viskosimeter verständlich zu machen.

Das Verfahren beruht darauf, dass sich der an einem Torsionsfaden aufgehängte Zylinder A in einer Flüssigkeit befindet, die durch den Zylinder E in Rotation versetzt wird. Dadurch wird A mitgenommen, und man liest den Betrag der Drehung, den er erfährt, am Spiegel S mit Fernrohr und Skala ab. Um zu vermeiden, dass der im Innern von A befindliche Anteil der Flüssigkeit bei der Rotation mitgenommen wird, schliessen ihn oben und unten deckelförmige Schutzkörper B und C ab, deren Ränder passend abgeschrägt mit 2 mm Spielraum über den Hohlzylinder übergreifen. Um die Drehgeschwindigkeit bequem und einfach einhalten zu können, wurde zum Antrieb von E ein Gleichstrommotor in der von Barkhausen angegebenen Schaltung verwendet. Die Drehgeschwindigkeit mass man mit Hilfe eines Chronographen. Man befestigte einen Registrierstreifen an der Aussenseite des Zylinders E, führte eine elektromagnetisch betätigte Schreibfeder an ihm entlang, so dass sie auf einer flachen Schraubenlinie Sekundenmarken eintrug; der Stromschluss erfolgte durch einen Sekundenpendel mit Quecksilberkontakt.

Die Zähigkeit (bzw. Widerstandsgrösse) berechnet sich auf Grund der Formel

$$\eta = \frac{D\,(r_E^2 - r_A^2)}{4\,\pi\,l\,r_A^2 \cdot r_E^2} \cdot \frac{\varphi}{\omega} = \varkappa \cdot \frac{\varphi}{\omega}. \tag{4}$$

Hier ist D die Direktionskraft des Aufhängedrahtes, r_E der Radius des Zylinders E (innen gemessen), r_A der des Hohlzylinders A, l die Länge des Zylinders A, φ der Ablenkungswinkel und ω die Drehgeschwindigkeit; es ist $\varkappa$ wieder eine Apparatkonstante. D kann man entweder in der Weise berechnen, dass man den Apparat mit einer Flüssigkeit wie Wasser eicht, oder absolut aus dem Trägheitsmoment des Hohlzylinders, indem man A mit passend geformten Eisenringen beschwert[1]). Diese absolute Bestimmung von D wurde durchgeführt. φ wurde aus der Ablenkung s auf der Skala bestimmt. Bei kleinen Ablenkungen kann der Winkel gleich seinem Tangens, also proportional der abgelesenen Zahl von Teilstrichen s auf der Skala, gesetzt werden; es ist

$$\varphi = \frac{1}{2\,d} \cdot s,$$

wo d der Abstand der Skala vom Spiegel ist. Setzt man dies in (4) ein, so erhält man in Graden gerechnet

$$\eta = \frac{57{\cdot}3\,D\,(r_E^2 - r_A^2)}{8\,\pi\,d\,l\,r_A^2 \cdot r_E^2} \cdot \frac{s}{\omega} = \varkappa' \cdot \frac{s}{\omega}, \tag{4a}$$

$\varkappa'$ hat einen Wert von 0·6497.

Da es uns wesentlich auf relative Bestimmungen ankam, wurde der Apparat nicht so genau zentriert und so ruhig aufgestellt, wie es für absolute Messungen nötig gewesen wäre. Immerhin gab eine Messreihe mit Wasser bei Winkelgeschwindigkeiten zwischen 18° und 65·5° in der Sekunde bei 19° einen Wert des Zähigkeitskoeffizienten von 0·01135, also nur wenige Prozent abweichend von dem Werte 0·01107, wie ihn Thorpe und Rodger[2]) fanden.

---

[1]) Siehe hierüber Kohlrausch, Praktische Physik, 11. Aufl., S. 114.

[2]) Phil. Trans. Roy. Soc. **185**, A, 397 (1894).

Es gilt nun, die beiden Verfahren miteinander zu vergleichen. Die vergleichbare Grösse ist das Geschwindigkeitsgefälle, mit der die Flüssigkeit sich bewegt. Man kann es angenähert folgendermassen bestimmen. Bei der Hess schen Anordnung hat man eine kreiszylindrische Kapillare vom Radius r. Wir nehmen an, dass die Flüssigkeit an der Wand der Kapillaren ruht, während sie in der Mitte eine maximale Strömungsgeschwindigkeit C hat (vgl. Fig. 3a). Setzt man voraus, dass die Strömungsgeschwindigkeit von der Mitte nach den Wänden hin gleichmässig abnimmt, dass das Geschwindigkeitsgefälle also linear ist, so erfüllt das Flüssigkeitsvolumen, das in

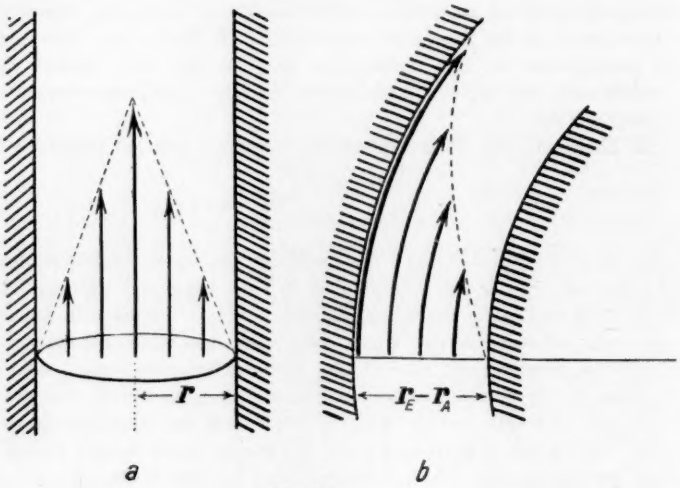


Fig. 3.

der Zeiteinheit aus der Kapillare strömt, den Inhalt eines Kegels vom Radius r und der Höhe C, also

$$\frac{v}{t} = \frac{\pi r^2 \cdot C}{3} \tag{5}$$

und

$$C = \frac{3v}{\pi r^2 t}. \tag{5a}$$

Nun ist das Geschwindigkeitsgefälle

$$G = \frac{C}{r}. \tag{6}$$

Da sich das Sol in der Kapillare r_2 befand, so muss man für r den Wert von $r_2 = 0{\cdot}0298$ cm setzen. C berechnet sich, wenn man

die Gleichungen (5) und (2) verknüpft, wobei man vom r den Index 2 weglassen kann, zu

$$C = \frac{3r^2 p}{8\eta l} = 0{\cdot}0467\ \frac{p}{\eta}\ ^{1)} \tag{7}$$

und

$$G = 1{\cdot}568 \cdot \frac{p}{\eta}\ . \tag{8}$$

Tabelle 1 gibt die G-Werte wieder für verschiedene Werte von p und η.

Tabelle 1.

Abhängigkeit des Geschwindigkeitsgefälles vom Druck und von der Zähigkeit bei dem Hess schen Viskosimeter.

$\eta =$	p=10 mm Hg	20	30	40	50	60
0·01	1568	3136	4704	6272	7840	9408
0·02	784	1568	2352	3136	3920	4704
0·03	522·6	1045	1568	2090	2613	3136
0·05	313·6	627	940·8	1254	1568	1881
0·10	156·8	313·6	470·4	627·2	784·0	940·8
0·20	78·4	156·8	235·2	313·6	392·0	470·4
0·30	52·2	104·5	156·8	209·0	261·3	313·6
0·40	39·2	78·4	117·6	156·8	196·0	235·2
0·50	31·3	62·7	94·0	125·4	156·8	188·1
0·60	26·1	52·2	78·4	104·5	130·6	156·8

Bei der Couette schen Anordnung ist die maximale Strömungsgeschwindigkeit gleich der Umfangsgeschwindigkeit des sich drehenden Zylinders E (vgl. Fig. 3b), also

$$C = r_E \cdot \omega. \tag{9}$$

Das Geschwindigkeitsgefälle ist bei Annahme eines linearen Abfalls

$$G = \frac{C}{r_E - r_A} = \frac{r_E \omega}{r_E - r_A}\ . \tag{10}$$

Da $r_E = 5{\cdot}5$ cm und $r_E - r_A = 0{\cdot}5$ cm war, so berechnet sich die nachfolgende Tabelle 2, wenn man berücksichtigt, dass man durch 57·3 dividieren muss, wenn man in Gleichung (10) ω in Winkelgraden ausdrückt.

Vergleicht man Gleichung (8) und (10) und Tabelle 1 und 2, so ergibt sich folgendes: Bei dem Couette schen Apparat hat man eine weit einfachere Abhängigkeit des Geschwindigkeitsgefälles von der Versuchsanordnung als bei dem Hess schen Apparat; es wächst einfach proportional mit der Winkelgeschwindigkeit, während es bei dem

[1]) Es ist zu beachten, dass p in absolutem Masse ausgedrückt werden muss.

Tabelle 2.

Abhängigkeit des Geschwindigkeitsgefälles von der Winkelgeschwindigkeit bei dem Couette schen Viskosimeter.

ω	G
10	1·92
20	3·84
30	5·76
40	7·68
50	9·60
60	11·52
70	13·44
80	15·36
90	17·28
100	19·20
110	21·12
120	23·04
130	24·96
140	**26·88**

Durchflussverfahren noch von der Zähigkeit bzw. der Widerstandsgrösse der Flüssigkeit abhängt. Dann bewegt man sich bei dem Couette schen Apparat bei den Geschwindigkeiten, die bei unseren Messungen verwendet werden konnten, im Gebiet viel kleinerer Gefälle — zwischen 1 und 20 — als beim Hess schen Apparat — zwischen 20 und etwa 1000. Die beiden Apparate ergänzen sich also. Man hat aber keinen grösseren Bereich, in dem sie unter gleichen Bedingungen des Geschwindigkeitsgefälles arbeiten. Man hätte erheblich engere Kapillaren verwenden müssen, wenn man wenigstens bei Flüssigkeiten mit grosser Zähigkeit eine stärkere Überlagerung der beiden Verfahren hätte erzielen wollen. Es wurde vorläufig darauf verzichtet, da man unbequem lange Messzeiten nötig gehabt hätte, und da das, was man erkennen wollte, ohnedies zutage trat.

Die Ergebnisse der Messungen.

Die nachfolgenden Messungen sind stets mit der Hess schen Anordnung ausgeführt worden, wenn nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben ist.

Es ist für das Verständnis vielleicht zweckmässig, die Zähigkeitswerte des reinen Wassers nach den Messungen von Thorpe und Rodger[1]) vorher mitzuteilen.

[1]) Loc. cit., S. 157.

Tabelle 3.

η-Werte des Wassers bei verschiedenen Temperaturen.

t^0	η
10	0·01305
15	0·01136
20	0·01005
25	0·008949
50	0·005537

Zunächst gibt es eine Reihe von Solen, die dem Poiseuilleschen Gesetz gehorchen. Von solchen finden wir in Fig. 4[1]) ein As_2S_3-Sol — η bei 20° gleich 0·08055. Ebenso verhält sich ein Calciumfluoridsol, das durch Peptisieren von CaF_2 hergestellt worden war, und das 2·5% enthielt ($\eta_{20°} = 0{\cdot}01085$), ein Schwefelsol nach Selmi[2]) — durch Wechselwirkung von SO_2 und H_2S gewonnen — mit einen $\eta_{20°} = 0{\cdot}01025$ und ein Al_2O_3-Sol nach Hantzsch und Desch[3]) mit einem $\eta_{20°} = 0{\cdot}01055$. Dieses wird bekanntlich in der Weise gewonnen, dass man eine $AlCl_3$-Lösung mit NH_3-Lösung versetzt und dialysiert. Ein Al_2O_3-Sol nach Crum[4]) — es wurde eine Lösung von essigsaurer Tonerde hydrolysiert und das entstandene basische Acetat peptisiert — zeigt eine deutliche, wenn auch geringe Abweichung vom Poiseuilleschen Gesetz: es war z. B. die Widerstandsgrösse bei einem Druck von 10 mm Quecksilber $w_{20°} = 0{\cdot}0163$ gegen 0·0149 bei 50 mm. Dagegen folgte ein La_2O_3- und ZrO_2-Sol dem genannten Gesetz. Ersteres wurde durch Peptisieren von frisch gefälltem Hydroxyd mit HCl gewonnen, letzteres nach A. Müller[5]) durch Dialyse einer Lösung von $Zr(NO_3)_4$. Das ZrO_2-Sol

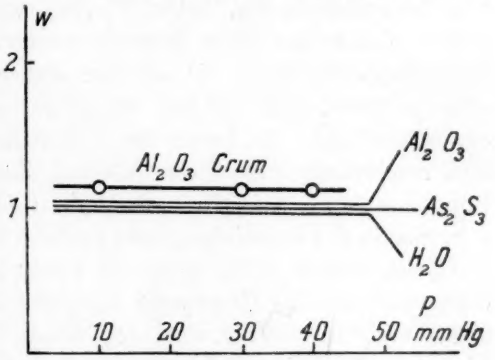


Fig. 4.

[1]) Die w-Werte sind in den Fig. 4—6 in einem relativen Masse — auf Wasser gleich 1 bezogen — eingezeichnet.

[2]) Siehe Sven Odén, Der kolloide Schwefel, Uppsala 1913, S. 6.

[3]) Lieb. Ann. **323**, 1 (1902).

[4]) Lieb. Ann. **89**, 156 (1854).

[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2859 (1906).

war dabei 50 mal zäher als Wasser und ganz klar. Ein CeO_2-Sol wurde nach Pauli und Fernau[1]) durch Dialyse einer $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$-Lösung bereitet. Ein solches Sol ist zähe und gesteht, sich selbst überlassen, zu einer klaren Gallerte. Es ist deutlich elastisch: bei 10 mm Quecksilberdruck $w_{20°} = 0{\cdot}068$, bei 50 gleich 0·044. Erhitzt man das Sol auf 100°, so verschwindet diese Fähigkeit zur Gallertbildung, die Zähigkeit wird viel geringer und das Sol folgt dann dem Poiseuilleschen Gesetz, $\eta_{20°} = 0{\cdot}01155$ innerhalb des untersuchten Druckbereichs.

Andere Hydroxydsole zeigen durchweg und regelmässig eine Elastizität. Zu diesen zählt vor allem das V_2O_5-Sol, auf dessen Verhalten näher eingegangen werden soll. Es wurde nach dem Verfahren von Biltz[2]) hergestellt. Man verreibt $(NH_4)VO_3$ und peptisiert die abfiltrierten, ausgewaschenen, roten Flocken von V_2O_5 in reinem Wasser. Bekanntlich zeigen diese Sole die merkwürdige Erscheinung der Strömungsdoppelbrechung, die von der stäbchenförmigen Gestalt der Teilchen herrührt. Ein frisches Sol ist gar nicht oder nur sehr schwach doppelbrechend. Im Laufe der Zeit nimmt die Doppelbrechung stark und regelmässig zu. Diese Alterung äussert sich nicht nur in der Doppelbrechung, sondern auch in der Zähigkeit und in der Elastizität, d. h. also in der Abweichung vom Poiseuilleschen Gesetz. Ein frisches V_2O_5-Sol (Gehalt 1·3 % V_2O_5) ist wenig zäher als Wasser und kaum elastischer als das Crumsche Al_2O_3-Sol (siehe Kurve 1 in Fig. 5 und Tabelle 4). In der Fig. 5 ist dem Druck in Millimeter Quecksilber als Abszisse, die Widerstandsgrösse w als Ordinate zugeordnet. In der Tabelle 4 findet man den Druck in Millimeter Quecksilber, das unmittelbar gemessene Verhältnis der Volume $v_1 : v_2$, das ja dem Verhältnisse der Zähigkeitskoeffizienten $\eta_2 : \eta_1$ (bzw. $w_2 : w_1$) umgekehrt proportional ist, und die gemäss Formel 3 berechneten Widerstandsgrössen w der Sole.

Tabelle 4.

Widerstandsgrösse w eines frischen V_2O_5-Sols (Gehalt 1·3 %) bei 20°.

p	$\frac{v_1}{v_2}$	w
10	1·68	0·0168
20	1·56	0·0156
30	1·51	0·0151
40	1·47	0·0147
50	1·45	0·0145

[1]) Kolloidzeitschr. **20**, 20 (1917).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1098 (1904).

Ein drei Jahre altes Sol dagegen (Gehalt 0·96 %) war etwa 10 mal zäher als Wasser und hatte eine weit stärkere Elastizität (siehe Kurve 2 in Fig. 5 und Tabelle 5).

Tabelle 5.

Widerstandsgrösse w eines alten V_2O_5-Sols (Gehalt 0·96 %) bei 19·5°.

p	$\frac{v_1}{v_2}$	w
10	15	0·152
20	10	0·102
30	7·89	0·080
40	6·10	0·062
50	5·38	0·055

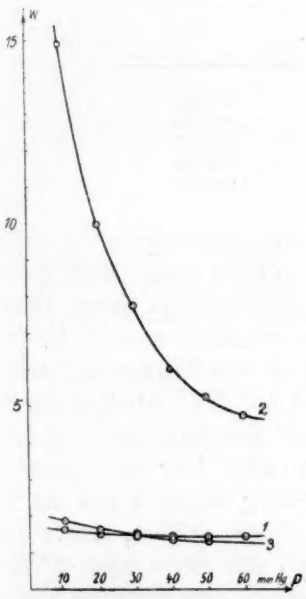


Fig. 5.

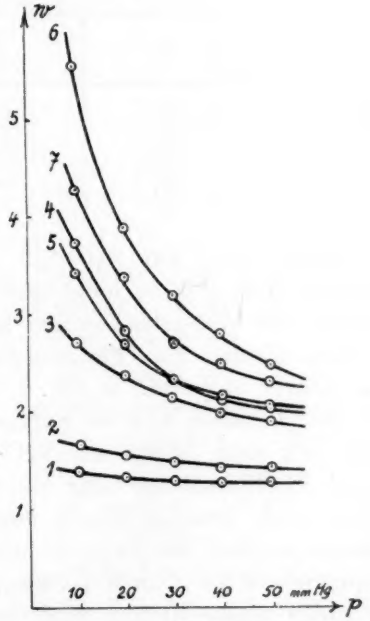


Fig. 6.

Beim Verdünnen nimmt letztere ab, aber selbst bei 16facher Verdünnung entspricht die Abweichung vom Poiseuilleschen Gesetz dem der frischen Lösung (siehe Tabelle 6 und 7).

Ein weiteres, drei Jahre altes Sol von etwa 0·2 % Gehalt hatte dennoch eine Zähigkeit und Elastizität, die ebenso gross war, wie die des mehr als 5-mal so konzentrierten frischen Sols (siehe Kurve 3 in Fig. 5).

Tabelle 6.

Widerstandsgrösse w eines alten V_2O_5-Sols (Gehalt 0·96%), 4 fach verdünnt bei 19°.

p	$\frac{v_1}{v_2}$	w
10	2·41	0·0248
20	2·13	0·0220
30	1·90	0·0196
40	1·80	0·0186
50	1·70	0·0175

Tabelle 7.

Widerstandsgrösse w eines alten V_2O_5-Sols (Gehalt 0·96%), 16 fach verdünnt bei 20°.

p	$\frac{v_1}{v_2}$	w
10	1·21	0·0121
20	1·15	0·0115
30	1·13	0·0113
40	1·12	0·0112
50	1·12	0·0112

Versetzt man das V_2O_5-Sol mit einem Elektrolyten in solcher Konzentration, dass es nicht gleich zur völligen Koagulation kommt, so steigt die Widerstandsgrösse stark. Eindeutig ist dieser Einfluss bei einem frischen Sol. Die w- p-Kurven verschieben sich in der Richtung höherer w-Werte. In Fig. 6 finden sich alle Ergebnisse vereinigt, und zwar beziehen sich die Kurven 1 bis 4 auf das Verhalten der Sole gleich nach dem Zusatz des $NaCl$ in einer Konzentration von 5, 10, 15 und 20 Millimol im Liter (die Konzentration hier wie immer berechnet nach dem Verdünnen durch das Sol); Kurve 5 gibt die Veränderung wieder, die Kurve 1 nach drei Tagen erfährt, Kurve 6 das Entsprechende für 2 nach 7 Tagen, Kurve 7 die von 4 nach 2 Tagen. Für einige dieser Kurven sind die Zahlen in den Tabellen 8 bis 10 angeführt.

Übrigens war beim Versuch der Kurve 6 das Sol gallertartig geworden; es konnte durch Aufschütteln verflüssigt werden, wenn man es im Viskosimeter messen wollte, und erstarrte später von neuem. Es zeigte also ein Verhalten, wie es eingehend von Fräulein Schalek und Szegvari[1]) an konzentrierten Fe_2O_3-Solen untersucht worden ist.

[1]) Kolloidzeitschr. **32**, 318 (1923); **33**, 326 (1923).

Tabelle 8.

Widerstandsgrösse w eines frischen V_2O_5-Sols (Gehalt 1·3 %), das 10 Millimol $NaCl$ im Liter enthält, bei 22°.

p	$\frac{v_1}{v_2}$	w
10	1·69	0·0162
20	1·58	0·0152
30	1·50	0·0147
40	1·45	0·0139
50	1·45	0·0139

Tabelle 9.

Widerstandsgrösse w eines frischen V_2O_5-Sols (Gehalt 1·3 %), das 10 Millimol $NaCl$ im Liter enthält, nach 7 tägigem Stehen bei 22°.

p	$\frac{v_1}{v_2}$	w
10	5·59	0·0550
20	3·91	0·0376
30	3·20	0·0307
40	2·82	0·0271
50	2·52	0·0242

Tabelle 10.

Widerstandsgrösse w eines frischen V_2O_5-Sols (Gehalt 1·3 %), das 20 Millimol $NaCl$ im Liter enthält, bei 20°.

p	$\frac{v_1}{v_2}$	w
10	3·70	0·0370
20	2·80	0·0280
30	2·38	0·0238
40	2·16	0·0216
50	2·04	0·0204

Beim alten V_2O_5-Sol, wie es in der Tabelle 5 untersucht worden ist, bedingt ein Zusatz von 10 Millimol $NaCl$ im Liter nur eine ganz geringe Verschiebung der w-p-Kurve; es beruht dies wohl darauf, dass die Wirkung der Verdünnung durch den Zusatz der Elektrolytlösung überwiegt. Im Laufe einiger Tage macht sich dann die koagulierende Wirkung des Salzes geltend. Nach vier Tagen war die w-p-Kurve, wie bei dem frischen Sol, nach höheren w-Werten verschoben.

Es lag nahe, zu prüfen, wie weit die Zunahme der Widerstandsgrösse der Zunahme der Doppelbrechung parallel gehe, und wie sich

mit diesen Eigenschaften das ultramikroskopische Bild ändert. Nach den bisherigen, noch groben Versuchen geht das Anwachsen der Doppelbrechung dem der Widerstandsgrösse durchaus symbat. Nicht so eindeutig liess sich das ultramikroskopische Bild zuordnen. Das alte Sol hatte die stärkste Doppelbrechung und die höchste Widerstandsgrösse, keineswegs aber die gröbsten Teilchen. Es war vielmehr hochdispers. Ein mit *NaCl* koaguliertes und wieder peptisiertes Sol hatte die gröbsten Teilchen, aber eine wesentlich kleinere Doppelbrechung und kleinere Widerstandsgrösse als das alte Sol. Übrigens sei noch daran erinnert, dass von Freundlich und Seifriz[1]) eindeutig nachgewiesen werden konnte, dass das alte V_2O_5-Sol eine echte Elastizität hat. Bringt man ein kleines Nickelkügelchen in ein solches Sol hinein, zieht es durch einen Elektromagneten an und lässt es wieder los, so bewegt es sich in die Ausgangslage zurück. Wenn auch die so gemessene Elastizität nicht ohne weiteres der scherenden elastischen Wirkung gleich gesetzt werden kann, wie sie sich bei diesen Zähigkeitsmessungen äussert, so ist doch wichtig, dass überhaupt auch unmittelbar ein elastischer Vorgang in diesen Solen nachgewiesen werden kann.

Mit dem Couetteschen Apparat liess sich das V_2O_5-Sol nicht untersuchen; obwohl das Aufnahmegefäss versilbert war, koagulierte das Sol rasch.

Das Fe_2O_3-Sol steht in seinem Verhalten zwischen dem V_2O_5-Sol und den oben erwähnten, weniger elastischen Hydroxydsolen, wie denen des Al_2O_3 u. a. Die Teilchen des Fe_2O_3-Sols sind auch nichtkugelig, nämlich scheibenförmig. Frische Sole zeigen überhaupt keine Elastizität. Selbst ein konzentriertes Sol (etwa 10%ig) ergab in einem Druckbereich von 10 bis 50 mm Quecksilber unverändert einen Wert $\eta_{20} = 0{\cdot}1368$; es war also etwa 13mal zäher als Wasser. Verdünnte Sole haben merklich kleinere Werte, die denen des reinen Wassers naheliegen. Alte Sole weichen dagegen deutlich vom Poiseuilleschen Gesetz ab, während ihre Widerstandsgrösse merkwürdigerweise in den von uns untersuchten Fällen viel kleiner war, als die des konzentrierten frischen Sols. Als Beispiel finden sich in der nachfolgenden Tabelle 11 die Werte eines 9·5%igen Sols, das über 4 Jahre alt war.

Beim Verdünnen ändert sich die *w-p*-Kurve, ähnlich wie beim V_2O_5-Sol.

Der Einfluss von Elektrolyten wie *NaCl* war insofern anders als beim V_2O_5-Sol, als diese auch beim frischen Sol in kleinen Konzen-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **104**, 233 (1923).

Tabelle 11.

Widerstandsgrösse w eines alten Fe_2O_3-Sols (Gehalt 9·5 %) bei 20°.

p	$\frac{v_1}{v_2}$	w
10	3·38	0·0338
20	3·13	0·0313
30	2·99	0·0299
40	2·88	0·0289
50	2·80	0·0280

trationen die Widerstandsgrösse nicht merklich ändern. Bei alten Solen tritt in ausgesprochenem Masse jene umkehrbare Gallertbildung ein, die oben kurz beim V_2O_5-Sol berührt wurde und die von Fräulein Schalek und Szegvari[1]) näher untersucht worden ist. Schüttelt man eine solche Gallerte zu einer kolloiden Lösung auf, so erweist sich diese noch immer als elastisch, die w-p-Kurve liegt aber merklich niedriger als die des ursprünglichen, nicht koaguliert gewesenen Sols.

Freundlich und Seifriz haben bei dem in Tabelle 11 aufgeführten Sol mit dem eben geschilderten magnetischen Verfahren keine Elastizität nachweisen können. Es ist fraglich, ob man daraus schliessen darf, es könne eine Abweichung vom Poiseuilleschen Gesetz eintreten, ohne dass eine Elastizität vorhanden ist. Wahrscheinlicher ist es, dass die Elastizität der Dehnung des Sols zu klein war, um sich bei dem magnetischen Verfahren bemerkbar zu machen, während die Scherungselastizität bei den Zähigkeitsmessungen gut zu erkennen ist.

Grosse Ähnlichkeit mit dem V_2O_5-Sol haben einige Farbstoffsole, wie die des Benzopurpurins und des Baumwollgelbs. Sie sind beide stark strömungsdoppelbrechend und zwar sowohl wenn sie genügend konzentriert sind, wie wenn man sie mit einer Elektrolytlösung versetzt, deren Konzentration für die Koagulation nicht zureicht. Die in ihnen enthaltenen Teilchen sind stäbchenförmig. Will man eindeutige Ergebnisse erzielen, so muss man die käuflichen Farbstoffe von den in ihnen enthaltenen Elektrolyten befreien[2]). Man versetzt sie zu diesem Zwecke mit wenig Wasser und erhitzt sie. Die Elektrolyte gehen in Lösung, der zurückbleibende Bodensatz wird mit wenig Wasser erhitzt; er gesteht beim Abkühlen zu einem Netzwerk feiner Nadeln, die man auf dem Filter leicht absaugen kann. Das Filtergut gibt in Wasser gelöst die hier benutzten Sole. Die Tabellen 12 und 13 geben Zahlenwerte für einige Benzopurpurinsole verschiedenen Gehaltes wieder.

[1]) Loc. cit. S. 164.

[2]) Siehe hierüber Zocher, Zeitschr. f. physik. Chemie **98**, 313 (1921).

Tabelle 12.

Widerstandsgrösse w eines Benzopurpurinsols (Gehalt 3 %) bei 20°.

p	$\frac{v_1}{v_2}$	w
10	~ 36	~ 0·36
20	~ 20	~ 0·20
30	14·9	0·149
40	11·18	0·112
50	9·2	0·092

Tabelle 13.

Widerstandsgrösse w eines Benzopurpurinsols (Gehalt 1 %) bei 24°.

p	$\frac{v_1}{v_2}$	w
10	4·20	0·0385
20	3·32	0·0343
30	2·96	0·0271
40	2·70	0·0247
50	2·55	0·0233

Den Einfluss eines Elektrolyten erkennt man aus Tabelle 14 und 15. Tabelle 14 enthält die Werte für ein elektrolytfreies Sol von 0·25 % Gehalt, Tabelle 15 die für das gleiche Sol, wenn es noch 40 Millimol *NaCl* im Liter enthält.

Tabelle 14.

Widerstandsgrösse w einer Benzopurpurinlösung (Gehalt 0·25 %) bei 20°.

p	$\frac{v_1}{v_2}$	w
10	1·90	0·0190
20	1·65	0·0165
30	1·50	0·0150
40	1·46	0·0146
50	1·42	0·0142

Tabelle 15.

Widerstandsgrösse w einer Benzopurpurinlösung (Gehalt 0·25 %), die 40 Millimol *NaCl* im Liter enthält, bei 20°.

p	$\frac{v_1}{v_2}$	w
10	3·4	0·034
20	2·5	0·025
30	2·2	0·022
40	2·0	0·020
50	1·86	0·0186

Durchaus entsprechend waren die Ergebnisse bei den Baumwollgelblösungen.

Diese Farbstofflösungen konnten bequem auch im Couette schen Apparat untersucht werden, da sie nicht so leicht zu koagulieren sind und daher im versilberten Gefäss beständig waren. In Fig. 7 sind einige Beispiele dieser Art eingezeichnet; die Abszissen sind Winkelgeschwindigkeiten, die Ordinaten nach Gleichung (4) berechnete „Widerstandsgrössen". Tabelle 16 und 17 enthalten die Zahlen, die zwei dieser Kurven zugehören; ausser ω und w sind noch die Ablenkungen φ aufgeführt.

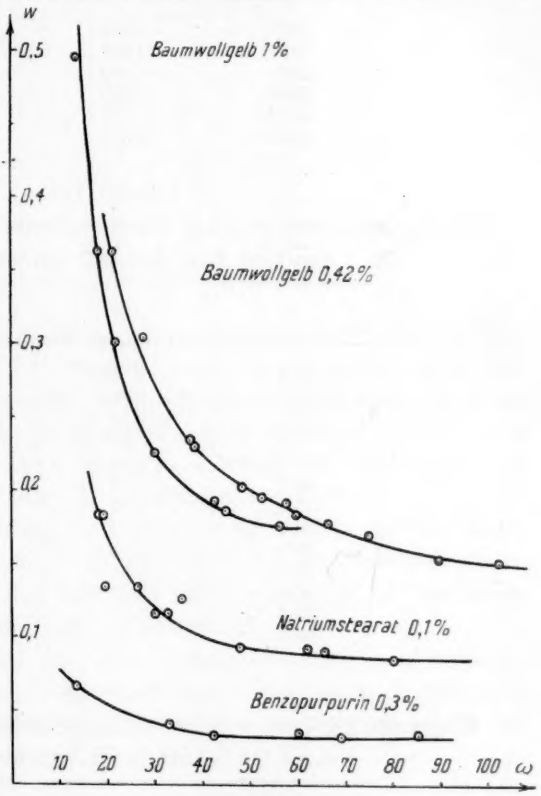


Fig. 7.

Die Kurven sind natürlich den w-p-Kurven ähnlich, weil bei kleinen Winkelgeschwindigkeiten wie bei kleinen Drucken die w-Werte grösser sind; aber die w-ω-Kurve ist in ihrem Wesen einfacher als die w-p-Kurve, weil ja p eine verwickeltere Funktion des Geschwindigkeitsgefälles ist als ω.

Ergänzend wurde das Verhalten einiger hydrophiler Kolloide untersucht. Von Gelatinelösungen sind die elastischen Eigenschaften wohl bekannt, und sie konnten neuerdings von Freundlich und Seifriz mit dem oben beschriebenen magnetischen Verfahren bestätigt werden. Dementsprechend zeigt schon eine 0·5%ige Lösung eine gekrümmte w-p-Kurve, und die Elastizität einer solchen Lösung nimmt merklich im Laufe der Zeit zu. In Tabelle 18 sind die Zahlen eingetragen, die erhalten wurden, nachdem die Lösung 65 Stunden gestanden hatte.

Tabelle 16.

Widerstandsgrösse w einer Benzopurpurinlösung (Gehalt 0·37 %), im Couetteschen Apparat gemessen, bei 19°.

ω°	φ	w
13·6	0·409	0·0669
32·7	0·628	0·0426
42·3	0·673	0·0353
60·0	0·950	0·0357
69·2	1·068	0·0343
85·7	1·360	0·0352

Tabelle 17.

Widerstandsgrösse w einer Baumwollgelblösung (Gehalt 0·42 %), im Couetteschen Apparat gemessen, bei 20°.

ω°	φ	w
18·0	2·955	0·365
20·5	3·36	0·364
22·7	3·10	0·303
37·9	3·99	0·234
38·3	3·65	0·230
48·6	4·47	0·205
53·0	4·71	0·197
58·0	4·97	0·190
60·0	5·03	0·186
66·6	5·32	0·178
75·0	5·73	0·170
90·6	6·35	0·157
102·8	7·10	0·153

Tabelle 18.

Widerstandsgrösse w einer Gelatinelösung (Lichtfiltergelatine; Gehalt 0·5 %) nach 65 Stunden bei 23°.

p	$\frac{v_1}{v_2}$	w
10	3·0	0·0282
20	2·6	0·0244
30	2·4	0·0225
40	2·3	0·0216
50	2·2	0·0206

Auffallend ist das Verhalten von Seifenlösungen. Schon eine 0·1 %ige Lösung von *Na*-Stearat ist ausgesprochen elastisch. Die mit der Couetteschen Anordnung gemessenen Werte finden sich in der Tabelle 19.

Tabelle 19.
Widerstandsgrösse w einer *Na*-Stearatlösung (Gehalt 0·1%), mit dem Couetteschen Apparat gemessen, bei 20°.

ω°	φ	w
18·0	1·50	0·18
18·9	1·26	0·11
19·5	1·20	0·13
(25·7	0·92	0·06)
26·5	1·65	0·14
30·0	1·62	0·12
32·5	1·79	0·12
36·0	2·95	0·13
48·0	2·80	0·095
62·0	2·68	0·094
65·5	2·81	0·094
80·1	3·20	0·087

Dagegen gehorchte eine ebenso konzentrierte *Na*-Oleatlösung dem Poiseuilleschen Gesetz. Es war für Drucke zwischen 10 und 50 mm $\eta_{20^\circ} = 0{\cdot}01209$. Auch dies steht im Einklang mit den Erfahrungen von Freundlich und Seifriz: *Na*-Stearatlösungen erwiesen sich als stark elastisch, während eine etwa 40%ige Lösung von *Na*-Oleat, die 400mal zäher als Wasser war, keine Elastizität zeigte.

Schliesslich bestätigten wir die Ergebnisse von Kruyt und de Jong[1]), dass eine Agarlösung oberhalb des Gebietes, in dem sie gelatiniert, keine Elastizität besitzt; eine 0·3%ige Lösung gab bei 50° zwischen 10 und 50 mm Druck einen η-Wert von 0·0083.

Es sei noch erwähnt, dass die Versuche durchweg sowohl bei steigenden wie bei fallenden Drucken ausgeführt wurden, und dass sich dabei Hysteresiserscheinungen nur wenig bemerkbar machten; am stärksten waren sie noch beim Fe_2O_3-Sol.

Erörterung der Ergebnisse.

Es geht aus diesen Versuchen klar hervor, dass man bei sehr vielen Solen mit grossen Abweichungen vom Poiseuilleschen Gesetz rechnen muss. Die Abweichungen hängen unverkennbar mit dem elastischen Verhalten der Sole zusammen. Die nachfolgende Untersuchung von Szegvari lässt erkennen, wie man aus den gemessenen w-p- bzw. w-ω-Kurven eine Fliesselastizität der Sole ableiten

[1]) Rec. Trav. Chim. d. Pays-Pas **42**, 1 (1923).

kann. Ein Zusammenhang mit der Elastizität dieser Sole, wie sie Freundlich und Seifriz gemessen haben, ist wahrscheinlich, nur dass es sich, wie gesagt, bei ihnen um eine Dehnungselastizität handelt, hier dagegen um eine Elastizität der Scherung.

Von den Solen, die stark elastisch sind, gehören die des V_2O_5, des Fe_2O_3, des Benzopurpurins und Baumwollgelbs, der Seifen zu den Solen mit nichtkugeligen Teilchen. Beim V_2O_5 und den Farbstoffsolen lehrt die ultramikroskopische Untersuchung mit Hilfe der Szegvarischen Azimutblende[1]), dass in ihnen zweifellos ein gewisser Zusammenhang der Teilchen vorhanden ist, die in Schwärmen gleichgerichteter Teilchen geordnet sind. Es ist sehr wahrscheinlich, dass der Zusammenhang, der diese Schwarmbildung bedingt, sich bei der Zähigkeitsmessung als Elastizität äussern wird. Sowohl die Elastizität wie die Schwarmbildung stiegen stark mit der Konzentration des Sols und beim Altern. Freilich gibt es auch Ausnahmen. Beim alten Fe_2O_3-Sol ist ultramikroskopisch kein Zusammenhang der Teilchen zu erkennen und dennoch weicht es vom Poiseuilleschen Gesetz ab, es wäre also elastisch. Diese Elastizität konnte allerdings, wie oben erwähnt, nach dem Verfahren von Freundlich und Seifriz nicht nachgewiesen werden. Ob dies darauf beruht, dass sie zu klein ist, oder ob sich die Elastizität der Scherung bei den Zähigkeitsmessungen deutlicher bemerkbar macht als die Elastizität der Dehnung, steht noch dahin.

Dass Elastizität und Zähigkeit durchaus von einander unabhängig sind, geht aus den Versuchen immer wieder hervor. Man findet Fälle, in denen ein Sol sehr zähe, aber gar nicht elastisch ist (etwa ein konzentriertes frisches Fe_2O_3-Sol) oder sehr elastisch und wenig zähe (wie etwa ein Seifensol). Die nachfolgende Untersuchung lässt erkennen, wie man die beiden Einflüsse zahlenmässig gesondert bestimmen kann.

Eindeutig lehren diese Versuche, dass das Ostwaldsche Viskosimeter für die Messung der Zähigkeit von Solen durchaus ungeeignet ist. Die Drucke, mit denen man es bei ihm zu tun hat, betragen etwa 150 mm Wassersäule, also zwischen 10 bis 20 mm *Hg*. Nun geht aus allen unseren Messungen hervor, dass in diesem Druckgebiet sehr viele Sole erheblich vom Poiseuilleschen Gesetz abweichen, die Elastizität macht sich stark geltend. Misst man also die Zähigkeit eines Sols mit dem Ostwaldschen Viskosimeter, so hat man nicht die geringste Ge-

[1]) Physik. Zeitschr. **24**, 91 (1923).

währ dafür, dass man wirklich die Zähigkeit misst und nicht eine Grösse, in der sich ebenso stark oder noch stärker die Elastizität geltend macht. Selbst zu relativen Messungen — etwa dazu, den Verlauf eines Vorganges zu verfolgen — ist das genannte Viskosimeter bei Solen unzweckmässig, denn die Kurve, die man erhält, kann dadurch verwickelt und irreführend werden, dass sich zwei Eigenschaften, Zähigkeit und Elastizität, ändern, und die gemessene Widerstandsgrösse nicht zu erkennen erlaubt, auf welche von beiden es eigentlich ankommt. Bei Solen ist es unumgänglich notwendig, ein Messverfahren zu verwenden, das zu prüfen gestattet, ob das Poiseuillesche Gesetz gilt, ob man also mit einer Elastizität zu rechnen hat oder nicht.

Zusammenfassung.

1. Es wurde nach den Verfahren von W. R. Hess und Couette die Gültigkeit des Poiseuilleschen Gesetzes bei einer grossen Zahl von Solen geprüft.

2. Eine Reihe von Solen, namentlich von hyprophoben, gehorchen diesem Gesetz. Sie verhalten sich also wie reine Flüssigkeiten oder echte Lösungen. Zu diesen gehören die Sole des As_2S_3, des La_2O_3, des ZrO_2, des CaF_2 und ein Schwefelsol nach Selmi.

3. Viele Sole zeigen starke Abweichungen vom Poiseuilleschen Gesetz. Sie liegen alle in dem Sinne, dass bei kleinen Geschwindigkeitsgefällen der in der üblichen Weise berechnete Zähigkeitskoeffizient stark mit sinkendem Geschwindigkeitsgefälle zunimmt. Dies Verhalten zeigen in mittlerem Grade die Sole des Al_2O_3 und CeO_2, stärker alte Sole des Fe_2O_3, sehr stark die Sole des V_2O_5, des Benzopurpurins, des Baumwollgelbs, der Gelatine, des *Na*-Stearats.

4. Entsprechend der schon von Hatschek vertretenen Auffassung erklärt sich dies Verhalten daraus, dass diese Sole nicht nur zähe, sondern auch elastisch sind und zwar handelt es sich um eine Scherungselastizität. Bei kleinen Geschwindigkeitsgefällen macht sich die Elastizität neben der Zähigkeit bemerkbar und erhöht so den scheinbaren Zähigkeitskoeffizienten oder die Widerstandsgrösse, bei grossen Geschwindigkeitsgefällen tritt dieser elastische Einfluss gegenüber dem der Zähigkeit zurück. Im Einklang mit dieser Anschauung zeigen die meisten Sole, die von dem Poiseuilleschen Gesetz abweichen, also diese Elastizität der Scherung besitzen, auch nach dem magnetischen Verfahren von Freundlich und Seifriz untersucht, eine ausgesprochene Elastizität der Dehnung.

5. Folgende Tatsache stimmt gleichfalls mit dieser Auffassung gut überein: *Na*-Stearatlösungen erweisen sich nach dem unter 4. erwähnten magnetischen Verfahren als elastisch und weichen stark vom Poiseuilleschen Gesetz ab; *Na*-Oleatlösungen dagegen sind nach dem genannten Verfahren unelastisch und weichen nicht von dem genannten Gesetz ab.

6. Es ist unbedingt erforderlich, dass man bei Solen prüft, ob sie dem Poiseuilleschen Gesetz gehorchen oder nicht, ob sie also elastisch sind oder nicht. Da das Ostwaldsche Viskosimeter hierzu im allgemeinen nicht geeignet ist, sollte es zur Messung der Zähigkeit von Solen nicht verwendet werden.

Zur Theorie der Elastizität kolloider Lösungen.

Von

A. Szegvari.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 6. 12. 23.)

Das über die „elastischen" Eigenschaften tropfbar flüssiger Systeme bisher vorhandene Tatsachenmaterial können wir in mikroskopisches und makroskopisches teilen. Einerseits soll an die Versuche von Freundlich und Seifriz[1]) erinnert werden, die ein mikroskopisches Nickelteilchen in der zu untersuchenden Lösung in Schwebe erhalten und der Wirkung eines anziehenden Magnetfeldes ausgesetzt haben. Das angezogene Teilchen sprang nach Verschwinden des Magnetfeldes in seine ursprüngliche Stelle zurück. Die Flüssigkeiten wurden also in ruhendem Zustand wie feste Körper untersucht, und es konnten auch auf Grund dieser Versuche Elastizitätsmodul und Elastizitätsgrenze in vollständiger Analogie mit Versuchen an festen Körpern gemessen werden.

Unsere makroskopischen Erfahrungen über die Elastizität der Flüssigkeiten knüpfen sich an bewegte Systeme, und zwar handelt es sich um die Viskositätsanomalie, die man bisweilen beobachten kann[2]). Der Bewegungswiderstand flüssiger Systeme lässt sich bekanntlich hydrodynamisch auf eine Form bringen, die nur eine Stoffkonstante enthält, welche als Koeffizient der inneren Reibung bezeichnet wird. Diese Konstante ist nur mehr temperaturabhängig; sonst setzt die Theorie

[1]) Freundlich und Seifriz, Zeitschr. f. physik. Chemie **104**, 233 (1923).

[2]) E. Hatschek, Kolloidzeitschr. **12**, 238 (1913); W. R. Hess, Kolloidzeitschr. **27**, 154 (1920); Freundlich und Frl. Schalek, loc. cit., S. 153, siehe hier weitere einschlägige Literatur.

für sie eine Konstanz für jede mögliche Form der Flüssigkeitsbewegung voraus. Nun hat sich empirisch bei einer Reihe von Flüssigkeiten, bisher ausschliesslich kolloide Lösungen, ergeben, dass der „Viskositätskoeffizient" eine Abhängigkeit von dem Geschwindigkeitsgefälle bei dem er gemessen wurde, besitzt; — was gleichbedeutend ist mit einer Abweichung von der Poiseuilleschen Gleichung oder ähnlichen Gesetzen. Die Abweichung war stets in dem Sinne vorhanden, dass der „Viskositätskoeffizient" mit abnehmendem Geschwindigkeitsgefälle zunahm; man führte dieses Verhalten ebenfalls auf eine „Elastizität" der Flüssigkeiten zurück.

Es soll im folgenden immer der von dem Geschwindigkeitsgefälle abhängige „Viskositätskoeffizient" als „Widerstandsgrösse" bezeichnet und mit Viskositätskoeffizient nur jene Konstante einer Bewegungsgleichung bezeichnet werden, die, wie definitionsgemäss, unabhängig von dem Geschwindigkeitsgefälle ist. Die Grösse, die für die (z. B. durch eine Röhre) durchgeflossene Menge einer Flüssigkeit massgebend ist, wäre somit die Widerstandsgrösse und nicht der Viskositätskoeffizient.

Die Charakterisierung dieser Versuchsergebnisse geschah zweckmässig, indem man die Widerstandsgrösse, welche man aus einem Versuch wie einen Viskositätskoeffizienten berechnet, als Funktion des Geschwindigkeitsgefälles (oder einer Versuchsgrösse, die mit dem Geschwindigkeitsgefälle proportional oder symbat ist) darstellt. Diese Abhängigkeit der Widerstandsgrösse vom Geschwindigkeitsgefälle, das Wesentliche unserer Erfahrungen über die Elastizität bewegter Flüssigkeiten, soll im folgenden näher behandelt werden, und zwar wird dabei an die vorangehende Untersuchung von Freundlich und Fräulein Schalek angeknüpft, in der für eine Reihe von Solen die Abhängigkeit der Widerstandsgrösse vom Geschwindigkeitsgefälle bzw. einer von ihr abhängigen Grösse gemessen wurde.

Eine genaue Darstellung obiger Verhältnisse stösst auf grosse Schwierigkeiten, da (bisher) in den Bewegungsgleichungen der Hydrodynamik jeder Ansatz, der elastische Grössen betrifft, fehlt. Da wir ferner den Elementarprozess des Vorganges nicht kennen, möge im folgenden ein einfaches schematisches Bild entwickelt werden.

Nach den Versuchen von Freundlich und Seifriz können wir annehmen, dass, wenn wir zwei benachbarte Schichten A und B (Fig. 1) einer elastischen Flüssigkeit gegeneinander bewegen, eine elastische Spannung auftritt, sie mag durch Federn dargestellt werden, die die zwei Zwischenschichten verbinden. Wir können Schicht A relativ zu

B bewegen und so die „Federn“ immer mehr spannen, bis wir die Elastizitätsgrenze erreicht haben. Nach der Überschreitung der Elastizitätsgrenze sollte aber, wollten wir das von den festen Körpern übernommene Bild fortsetzen, jede elastische Spannung verschwinden[1]).

Nun muss man wohl bedenken, dass bei jeder noch so langsamen Bewegung einer Flüssigkeit die Elastizitätsgrenze, die in der Grössenordnung von einigen μ liegt, weit überschritten ist (und dauernd „überschritten“ wird). Da wir nun auch in der bewegten, sich scherenden Flüssigkeit eine elastische Spannung anzunehmen haben, müssen wir der Elastizitätsgrenze bei Flüssigkeiten andere Eigenschaften zuschreiben, als bei festen Körpern. Bei den festen Körpern würde sie bedeuten, dass die Federn der Fig. 1 brechen und ihre Spannung vollständig verlieren. Bei den Flüssigkeiten nehmen wir nun an, dass bei Erreichung einer gewissen Spannung (bei der Elastizitätsgrenze) die Endpunkte der Federn anfangen zu gleiten, ohne ihre Spannung zu verlieren; beim Gleiten dieser Federendpunkte würde sich dann die Viskosität der Flüssigkeiten offenbaren. Diese nach Überschreiten der Elastizitätsgrenze zurückbleibende Spannung würde man zweckmässig mit „Fliesselastizität“ bezeichnen. Nun müsste man noch eine Annahme über den Zusammenhang der Fliesselastizität mit dem Geschwindigkeitsgefälle machen; die einfachste wäre, sie als konstant anzunehmen. (Sie müsste aber nicht identisch sein mit der bei der Elastizitätsgrenze erreichten maximalen „ruhenden“ Spannung von Freundlich und Seifriz).

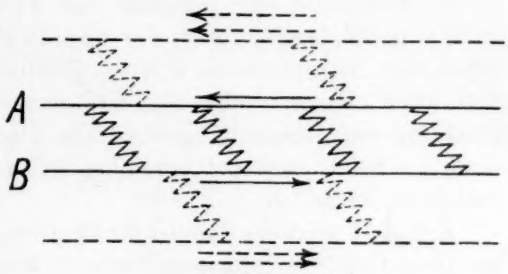


Fig. 1.

Die Kraft, die an einem Quadratzentimeter einer Fläche angreift, welche parallel zum Geschwindigkeitsgefälle steht, wäre dann

$$W = \vartheta + \eta G$$

wo ϑ die Fliesselastizität, η den Viskositätskoeffizienten und G das in der unmittelbaren Nähe der Fläche herrschende Geschwindigkeitsgefälle bedeuten. Dividieren wir diese Gleichung durch G, so bekommen wir

[1]) Manche feste Stoffe (Metalle) zeigen beim Überschreiten der Elastizitätsgrenze ein „Fliessen“, was hier der Einfachheit zuliebe nicht in Betracht gezogen wurde.

eine Grösse, die scheinbar mit dem Viskositätskoeffizienten identisch ist (sie wurde bisher auch so bezeichnet), die wir aber aus den oben angeführten Gründen als „Widerstandsgrösse" bezeichnen wollen:

$$\frac{W}{G} = w = \frac{\vartheta}{G} + \eta. \qquad (1)$$

Diese Gleichung stellt einen hyperbolischen Zusammenhang zwischen der Widerstandsgrösse w und dem Geschwindigkeitsgefälle G dar. Über die Dimensionen der in Gleichung (1) vorkommenden Konstanten sei bemerkt, dass während η die Dimension $cm^{-1}\,g/sec^{-1}$ hat, diejenige von ϑ $cm^{-1}\,g/sec^{-2}$ ist, demnach derjenigen eines Druckes entspricht.

Eine einfache Überlegung zeigt, dass die Gleichung im wesentlichen richtig sein muss; denn erstens ist bei unendlich kleinem Geschwindigkeitsgefälle G die angreifende Kraft W endlich, — dies ist ja der Kernpunkt der Versuche von Freundlich und Seifriz, — mithin die Widerstandsgrösse w unendlich; daher ist die Ordinatenachse eine Asymptote der Kurve. Zweitens zeigen die Versuche von Hatschek, Rothlin, Freundlich und Schalek usw., dass w mit zunehmendem Geschwindigkeitsgefälle einem konstanten Wert zuzustreben scheint, was gut vereinbar ist mit einer zur Abszissenachse parallelen Asymptote.

Tabelle 1 zeigt ein Beispiel für die Berechnung der $w = f(G)$-Kurve an einem 0·42 %igen Baumwollgelbsol, welches von Freundlich und Fräulein Schalek im Apparat von Couette gemessen wurde[1]).

Tabelle 1.

ω	φ	G	w gefunden	w berechnet
18·0	2·96	3·46	0·365	(0·365)
20·5	3·36	3·94	0·365	0·334
22·7	3·10	4·36	0·303	0·312
37·9	3·99	7·28	0·234	0·230
38·3	3·65	7·36	0·230	0·227
48·6	4·47	9·34	0·205	0·203
53·0	4·71	10·18	0·197	0·195
58·0	4·97	11·14	0·190	0·188
60·0	5·03	11·53	0·186	0·185
66·6	5·32	12·79	0·177	0·177
75·0	5·73	14·40	0·170	0·170
90·0	6·35	17·28	0·158	0·159
102·8	7·10	19·75	0·153	(0·153)

Berechnet wurde nach $w = \frac{0{\cdot}890}{G} + 0{\cdot}1078$.

[1]) Loc. cit., S. 153.

Es bedeutet hierbei ω die Winkelgeschwindigkeit des rotierenden Zylinders; φ die Ablenkung des Torsionsfadens; G[1]) und w haben die oben angegebenen Bedeutungen. Obgleich man erwarten würde, dass bei einem so komplizierten Vorgang, wie einem Scherversuch in einer elastischen Lösung noch unbedingt Korrektionsglieder in Betracht zu ziehen wären, scheinen hier die berechneten Werte sehr gut mit den beobachteten zu stimmen.

Fig. 2 zeigt dies graphisch; die ausgezogene Kurve ist die berechnete, die markierten Punkte sind die Messungsergebnisse.

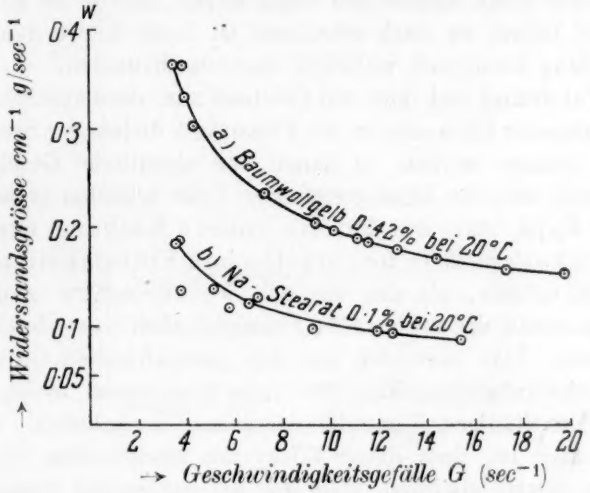


Fig. 2.

a) $w = \frac{0{\cdot}890}{G} + 0{\cdot}1078$ b) $w = \frac{0{\cdot}424}{G} + 0{\cdot}0596.$

Es ist in Fig. 2 noch die Berechnung der Resultate wiedergegeben, die im Apparat von Couette an einer 0·1 %igen *Na*-Stearatlösung gewonnnen sind[2]), wobei die empirischen Werte eine ziemliche Streuung besassen.

Wenden wir Gleichung (1) auf die Ergebnisse an, die man mit der von Hess angegebenen Apparatur erhält, so findet man eine ziemliche grosse Differenz zwischen den so berechneten und den empirischen Werten. Zwar sind hier die Versuchsbedingungen nicht so rein, wie beim Couetteschen Apparat, und vor allem ist der Zusammenhang zwischen Geschwindigkeitsgefälle und Widerstandsgrösse nicht

[1]) Bezüglich der Berechnung von G siehe Freundlich und Schalek, loc. cit.. S. 153.
[2]) Freundlich und Schalek, loc. cit., S. 153.

so eindeutig[1]). Es soll aber dennoch auf die mit dem Hess schen Apparat ausgeführten Reihen eingegangen werden, und zwar aus verschiedenen Gründen. Sie sind einmal viel umfangreicher und betreffen wichtige Einflüsse, wie die der Konzentration und des Elektrolytgehaltes. Dann waren die Lösungen meist konzentrierter und die Gültigkeit der einfachen Gleichung (1) beruht möglicherweise darauf, dass im Couette schen Apparat verdünnte Sole untersucht wurden. Vielleicht ist auch die höhere Konzentration der im Hess schen Apparat untersuchten Sole daran schuld, dass die nach Gleichung (1) berechneten Werte einen eindeutigen Gang zeigen, indem die so errechnete Hyperbel immer zu stark gekrümmt ist (siehe Kurve *A* in Fig. 3) und dieser Gang liesse sich vielleicht theoretisch deuten.

In der Tat drängt sich hier ein Umstand vor: dass nämlich infolge elastisch gespannter Elemente in der Flüssigkeit diejenigen Strömungsquerschnitte kleiner werden, in denen das eigentliche Geschwindigkeitsgefälle statt hat (die bloss gespannten Teile scheiden ja aus), und dies hat zur Folge, dass das für die innere Reibung wirksame Geschwindigkeitsgefälle bei elastischen Flüssigkeiten immer grösser sein müsste, als das aus den äusserlichen geometrischen Ausmassen des strömenden Flüssigkeitsfaden errechnete. Dies würde bedeuten, dass man das aus den geometrischen Grössen berechnete Geschwindigkeitsgefälle mit einer Konstanten multiplizieren müsste, um den richtigen Viskositätswiderstand zu erhalten. Da nun aber anzunehmen ist, dass dieser Effekt mit wachsendem Geschwindigkeitsgefälle relativ abnimmt, weil sich die gespannten Elemente um so mehr parallel zum Geschwindigkeitsgefälle orientieren, je grösser das Geschwindigkeitsgefälle selber ist, so vermindert sich ihr Einfluss auf die Vergrösserung des wirksamen Geschwindigkeitsgefälles. Man wird also zunächst in erster Annäherung das Geschwindigkeitsgefälle nur um eine additive Konstante vergrössern. Wir würden daher setzen:

$$w = \frac{\vartheta}{G + K} + \eta. \qquad (2)$$

In Fig. 3 sind die Messungsresultate einer in der Hess schen Apparatur untersuchten 1%igen Benzopurpurinlösung wiedergegeben[2]). Kurve *A* wurde nach der Gleichung (1) berechnet, Kurve *B* nach der

[1]) Freundlich und Schalek, loc. cit., S. 153.

[2]) Freundlich und Schalek, loc. cit., S. 153. Die Umrechnung auf Geschwindigkeitsgefälle erfolgte mittelst der Tabelle 1 auf S. 159.

Gleichung (2); es zeigt sich tatsächlich, dass auf diese Weise eine weit bessere Übereinstimmung erzielt werden kann.

Es muss jedoch bemerkt werden, dass eine weitere Verwertung von Ansätzen, die ein Korrektionsglied für das Geschwindigkeitsgefälle enthalten, aus vielen Gründen unsicher ist. Zunächst genügt so ein einfacher Ansatz den Grenzbedingungen nicht (w bleibt endlich bei $G = 0$); ferner zeigte es sich bei der Durchrechnung mehrerer Beispiele, dass die vorliegenden Messungen zu ungenau sind, um zwischen möglichen Korrektionsgliedern zu unterscheiden; und endlich ist die

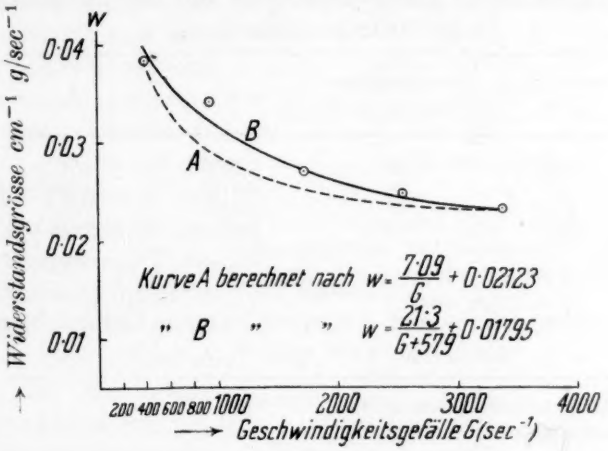


Fig. 3.
Benzopurpurinsol 1% bei 24° (im Hess schen Apparat gemessen).

Annahme, dass das Geschwindigkeitsgefälle (senkrecht zur Kapillarenwand) linear verläuft, welche allen diesen Überlegungen zugrunde liegt, bei Ausströmungsversuchen unter den obwaltenden Umständen sehr fraglich. Es sei noch hinzugefügt, dass ein Korrektionsglied für das Geschwindigkeitsgefälle ϑ stark beeinflusst, während hiervon η weniger berührt wird.

Die Gleichung (1) ist nicht nur insofern bemerkenswert, als sie die Abhängigkeit der Widerstandsgrösse vom Geschwindigkeitsgefälle bei elastischen Flüssigkeiten zu berechnen erlaubt, sie ist auch wichtig wegen der in ihr auftretenden Konstanten ϑ und η. Die Konstante η soll ja der von den Elastizitätseinflüssen befreite theoretische Viskositätskoeffizient sein, während ϑ die Fliesselastizität, ein von den Viskositätseinflüssen befreites Mass der Elastizität der Flüssigkeiten, sein soll.

Im Folgenden sollen einige Versuchsergebnisse von diesem Gesichtspunkt aus betrachtet werden. Zwar sind die wichtigsten Versuchsreihen mit der Hess schen Apparatur gemessen worden, bei der gerade, wie oben erörtert wurde, der Berechnung Schwierigkeiten entgegenstehen. Trotzdem wird ein Vergleich dieser Konstanten möglich sein; denn obgleich sie ungenau sind, ist anzunehmen, dass bei verschiedenen Flüssigkeiten dieselbe Vernachlässigung gemacht wurde.

Tabelle 2.
Abhängigkeit der η- und ϑ-Konstanten von der Konzentration bei Benzopurpurinsolen.

Konzentration in %	Versuchstemperatur in Grad	η	ϑ
0·2	23	0·0107	2·98
0·5	20	0·0139	4·96
1·0	24	0·0212	7·09
3·0	20	0·0779	12·28

Tabelle 3.
Abhängigkeit der η- und ϑ-Konstanten vom Elektrolytzusatz bei einem 1·3%igen V_2O_5-Sol.

Elektrolytgehalt ($NaCl$) in Millimol	Versuchstemperatur in Grad	η	ϑ
5	25	0·0114	1·51
10	22	0·0135	2·68
15	25	0·0160	5·31
20	20	0·0184	8·92

In Tabelle 2 sind die Werte für die Viskosität und Fliesselastizität verschieden konzentrierter Benzopurpurinlösungen[1]) angegeben; wir sehen, dass, wie zu erwarten, die Viskosität η ziemlich linear mit der Konzentration wächst. Sodann sind in Tabelle 3 die entsprechenden Konstanten eines 1·3%igen Vanadinpentoxydsoles[2]) angegeben, zu welchem verschiedene Mengen Kochsalz zugesetzt worden sind; letztere Zahlen sind auch in Fig. 4 veranschaulicht. In dieser Figur wurde der Viskositätskoeffizient und die Fliesselastizität des Soles mit der niedrigsten Elektrolytkonzentration gleich eins gesetzt und die Konstanten der elektrolytreichen Sole hierauf bezogen. Wie ersicht-

[1]) Freundlich und Schalek, loc. cit., S. 153.
[2]) Freundlich und Schalek, loc. cit., S. 153.

lich, beeinflusst ein Elektrolytzusatz die reine Viskosität kaum, während die Fliesselastizität stark (ziemlich genau mit dem Quadrat der zugesetzten Elektrolytkonzentration) ansteigt. Demnach kann die Fliesselastizität bei ganz kleinen Elektrolytkonzentrationen, welche noch überhaupt keine sichtbare Wirkung ausüben können, als ein ziemlich genaues Mass der Elektrolytwirkung (der Koagulation usw.) betrachtet werden. Bemerkenswert ist auch ein Vergleich mit den Zahlen der Tabelle 2; wir sehen, dass während die Konzentrationserhöhung Viskosität und Fliesselastizität ungefähr gleich stark beeinflusst, ein Elektrolytzusatz lediglich nur die Fliesselastizität vergrössert.

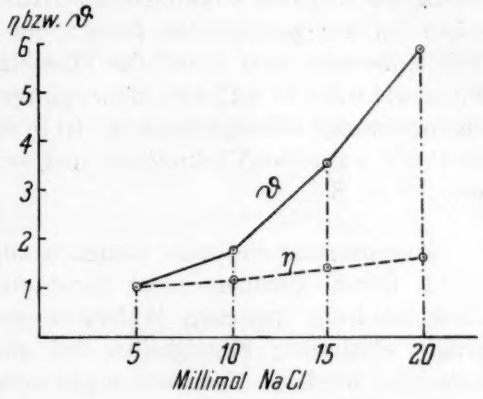


Fig. 4.

η und ϑ Konstanten eines 1·3%igen V_2O_5-Soles bei steigendem Elektrolytzusatz, bezogen auf die η- und ϑ-Werte des Soles mit 5 Millimol *NaCl*-Zusatz gleich = 1.

Es soll endlich am letzterörterten Beispiel des 1·3%igen Vanadinpentoxydsoles mit wechselndem Elektrolytzusatz gezeigt werden, in welchem Masse sich die Elastizität quantitativ bemerkbar macht, wenn man die „Viskosität" im Ostwaldschen Viskosimeter bestimmen will, also durch einen Auslaufsversuch durch eine Kapillare. Nehmen wir an, die Flüssigkeit läuft unter dem Drucke einer im Mittel 150 mm hohen Wassersäule durch, der Durchmesser der Kapillare sei 0·03 cm, ihre Länge 9·5 cm; so wird man bei dem obigen Beispiel im Durchschnitt ein Geschwindig-

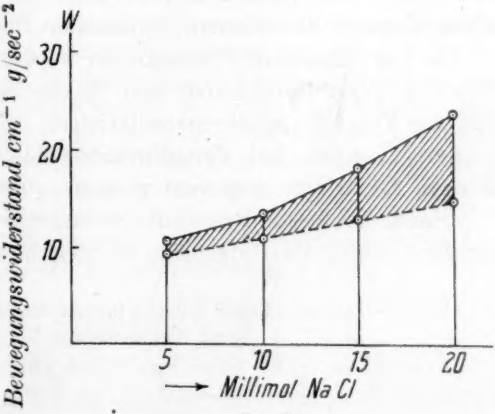


Fig. 5.

Bewegungswiderstand eines 1·3%igen V_2O_5-Soles in seiner Abhängigkeit vom Elektrolytzusatz bei dem Geschwindigkeitsgefälle $G = 800$.

keitsgefälle von 800 haben. In Fig. 5 ist zunächst der unter diesen Verhältnissen entstehende Bewegungswiderstand aufgetragen, ferner der Anteil des reinen Viskositätseinflusses angedeutet (von der Abszisse bis zur gestrichelten Linie); der Unterschied (der schraffierte Teil) entspricht dem Anteil der Fliesselastizität. Der Einfluss der Fliesselastizität auf den Bewegungswiderstand (daher auf die durchgeflossene Flüssigkeitsmenge) ist in derselben Grössenordnung wie der von der Viskosität, und verändert sich ausserdem stark von Sol zu Sol.

Zusammenfassend kann demnach folgendes gesagt werden:

1. Durch Annahme einer konstanten Fliesselastizität kann der Zusammenhang zwischen Widerstandsgrösse und Geschwindigkeitsgefälle elastischer Flüssigkeiten bei einfachen Versuchsbedingungen berechnet werden. Und zwar ergibt sich die Gleichung

$$w = \frac{\vartheta}{G} + \eta,$$

wobei w die Widerstandsgrösse, ϑ die Fliesselastizität, G das Geschwindigkeitsgefälle und η den theoretischen Viskositätskoeffizienten bedeutet. Diese Formel bewährt sich durchaus bei den im Couetteschen Apparat gemessenen verdünnten Solen.

2. Die elastischen Flüssigkeiten werden durch zwei voneinander unabhängige Konstanten, den theoretischen Viskositätskoeffizienten und die Fliesselastizität charakterisiert. Diese Unabhängigkeit tritt besonders deutlich bei Vanadinpentoxydsolen, denen in wechselnden Mengen Elektrolyte zugesetzt wurden, zutage.

Herrn Professor Freundlich möchte ich für die Anregung und für viele wertvolle Ratschläge meinen besten Dank aussprechen.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.

Die katalytische Zersetzung des Nitramids und ihre physikalisch-chemische Bedeutung[1].

Von

J. N. Brönsted und Kai Pedersen.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Aus dem physik.-chem. Laboratorium der technischen Hochschule zu Kopenhagen.)

(Eingegangen am 1. 12. 23.)

Inhalt.

1. Einleitung. 2. Darstellung und Eigenschaften des Nitramids. 3. Experimentelle Methode. 4. Orientierende Versuche, die Natur der Zersetzung. 5. Die kinetischen Gleichungen. 6. Der spontane Zerfall. 7. Katalyse durch Anionen einbasischer Säuren. 8. Katalyse durch Anionen mehrbasischer Säuren. 9 Katalyse durch Ionen von nichtsymmetrischen, mehrbasischen Säuren. 10. Die Bedeutung des statistischen Faktors für Konstitutionsbestimmungen. 11. Katalyse durch Pseudosäuren und Pseudobasen. 12. Katalyse durch ungeladene und positiv geladene Basenmoleküle. 13. Katalyse durch freie Säuren; Salzwirkung; Katalytische Bestimmung der Dissoziationskonstante. 14. Die Bedeutung der Nitramidkatalyse für die kinetische Auffassung des elektrolytischen Dissoziationsgleichgewichts. 15. Zusammenfassung der Resultate.

1. Einleitung.

Die sehr interessante, mit untersalpetriger Säure isomere Verbindung, die Thiele und Lachmann[2]) 1895 entdeckt und Nitramid genannt haben, erleidet, wie schon von den Entdeckern gefunden wurde, in basischer Lösung eine schnelle Zersetzung, indem sie quantitativ in Wasser und Stickoxydul nach dem Schema:

$$H_2N_2O_2 \rightarrow H_2O + N_2O$$

[1]) Vortrag gehalten auf der 17. Skandinavischen Naturforscherversammlung in Gothenburg im Juli 1923.

[2]) Lieb. Ann. **288**, 267 (1895).

zerfällt. Dieser eigenartige Vorgang, der ja mit der Auffassung der Verbindung als Amid der Salpetersäure nicht übereinstimmt, bietet vom physikalisch-chemischen Standpunkt ausserordentliches Interesse dar.

Das Studium der Nitramidzersetzung, worüber in dieser Arbeit berichtet werden soll, war anfangs in Angriff genommen, um gewisse Forderungen der Aktivitätstheorie der Reaktionsgeschwindigkeit zu verifizieren. Das Nitramid ist nämlich eine schwache Säure[1]), und die einfachste Erklärung der Zersetzung in alkalischer Lösung wäre demnach die Annahme einer spontanen Spaltung des Nitramidions nach dem Schema:

$$HN_2O_2^- \rightarrow OH^- + N_2O,$$

indem die Konzentration der Nitramidionen durch Zusatz von Alkali natürlich ausserordentlich stark ansteigt. Wäre diese Annahme richtig, würde die Messung der Zersetzungsgeschwindigkeit des Nitramids wichtige Auskünfte über verschiedene Punkte der Dissoziations- und Geschwindigkeitstheorie liefern können, z. B. würde es möglich sein, die Abhängigkeit des Dissoziationsgrades der schwachen Säuren von der Konzentration von zugesetzten, indifferenten Neutralsalzen dadurch zu bestimmen.

Folgende Überlegung war hier massgebend: Durch die gewöhnlichen thermodynamischen Methoden, wie Bestimmung von elektromotorischen Kräften, Löslichkeitsbeeinflussungen, Gefrierpunktserniedrigungen usw. sind bekanntlich die Konzentrationen der Ionen unmittelbar nicht zu erhalten, weil die Gasgesetze auf Ionenlösungen im allgemeinen nicht anwendbar sind. Wenn es die Aufgabe ist, die Verschiebung eines Gleichgewichts, in dem Ionen beteiligt sind, zu verfolgen, können dagegen nicht-thermodynamische Eigenschaften, wie die Farbintensität, die in vielen Fällen der Konzentration des gefärbten Ions proportional ist, benutzt werden, und es wurde kürzlich in dieser Weise aus der Verschiebung des Indikatorgleichgewichts durch Salzzusatz eine Bestätigung der Theorie der Salzwirkung erbracht[2]). Desgleichen ist nun auch eine Reaktionsgeschwindigkeit in gewissen Fällen als Mass einer Ionenkonzentration zu verwerten. Wenn wir annehmen, dass die Geschwindigkeit des spontanen — d. h. unter dem Einfluss des Lösungsmittels hervorgerufenen — Zerfalls eines Ions in verdünnter Lösung seiner Konzentration proportional ansteigt[3]), wird es

[1]) Aus den Leitfähigkeitsmessungen von Baur [Lieb. Ann. **296**, 95 (1897)] scheint die Dissoziationskonstante annähernd 10^{-7} zu sein.

[2]) Brönsted, Trans. Chem. Soc. **119**, 574 (1921).

[3]) Brönsted, Zeitschr. f. physik. Chemie **102**, 169 (1922).

natürlich möglich sein, die Verschiebung des Gleichgewichts, in dem das sich zersetzende Ion teilnimmt, durch Geschwindigkeitsmessungen zu ermitteln. Die Nitramidzersetzung wäre für eine solche Untersuchung besonders geeignet, weil die Zersetzungsprodukte ganz neutral sind, und die Geschwindigkeit der Reaktion leicht durch Messung der entwickelten Stickoxydulmenge verfolgt werden kann.

Bei der experimentellen Behandlung der Frage, die nach dem hier geschilderten Gesichtspunkt in Angriff genommen wurde, zeigte es sich aber bald, dass die Annahme einer spontanen Umwandlung des Nitramidions als Erklärung der grossen Zersetzlichkeit der Substanz in einer Reihe verschiedener Lösungen nicht aufrecht erhalten werden konnte. Der Reaktionsmechanismus erwies sich mit grosser Deutlichkeit als eine Katalyse durch Basen, in der die katalytische Tätigkeit der einzelnen Katalysatoren in ausgesprochener Weise von ihren elektrolytischen Gleichgewichtskonstanten abhängig war. Dadurch trat die Erscheinung in ein ganz neues Licht. Aus der folgenden ausführlichen Darstellung der bei genauerem Studium dieser Verhältnisse gewonnenen Resultate wird es ersichtlich werden, dass tatsächlich in der Nitramidkatalyse ein eigenartiges und bedeutsames Mittel gefunden worden ist, das ohne Zweifel zur Aufklärung wichtiger Probleme in der physikalischen Chemie der Lösungen beitragen kann.

2. Darstellung und Eigenschaften des Nitramids.

Das bei den hier vorliegenden Messungen benutzte Nitramidpräparat wurde nach der von Thiele und Lachmann angegebenen Methode aus Nitrourethan dargestellt. Die von uns erreichte Ausbeute blieb hinter der von den Entdeckern angegebenen etwas zurück und konnte auch nicht durch verschiedene Abänderungen der Methode wesentlich verbessert werden. In reiner und schön kristallinischer Form konnten wir die Substanz isolieren bei Auflösung des Rohprodukts in Äther, Zugabe von Chloroform, worin sie schwerlöslich ist, und Einengung der Lösung in einem trockenen Luftstrom oder vor der Pumpe. Die Angaben von Thiele und Lachmann über die Haltbarkeit des festen Stoffes können wir im wesentlichen bestätigen. Während es im Exsikkator über Chlorcalcium Monate lang haltbar ist, zersetzt es sich in freier Luft recht schnell und kann in geschlossenem Raume ohne Trocknungsmittel in 24 Stunden zerfliessen. Die Zersetzung ist offenbar autokatalytisch, weil die aus dem gebildeten Wasser entstandene konzentrierte Lösung schnell zersetzlich ist. Die verdünnte wässerige Lösung ist viel haltbarer.

Im Vakuum erhitzt, schmilzt das Nitramid unter teilweiser Zersetzung. Es verdampft jedoch gleichzeitig unverändert und an die Wände des Gefässes werden glänzende Kristallnadeln kondensiert. Auch bei Zimmertemperatur ist es recht flüchtig. 0·2 g Nitramid konnte so von dem unteren, nicht erwärmten Teil einer kleinen evakuierten Glaskugel auf den oberen Teil, der mit fester Kohlensäure gekühlt war, im Laufe einer Stunde sublimiert werden. Einige Gramm, die wir in dieser Weise sublimiert hatten, um über die Reinheit unserer Präparate Auskunft zu erhalten, zeigten zwar nicht dieselbe kristallinische Struktur wie das aus Lösung abgeschiedene, waren aber in bezug auf seine Eigenschaften in Lösung völlig identisch mit dem Ausgangsmaterial.

Dass die Zersetzung dem von Thiele und Lachmann angegebenen Schema:

$$H_2N_2O_2 \rightarrow H_2O + N_2O$$

entspricht, können wir auch völlig bestätigen. In keiner der von uns benutzten Lösungen haben Nebenreaktionen sich erkennen lassen. Die Zersetzung ruft somit in der Lösung praktisch keine Veränderung hervor.

3. Die experimentelle Methode.

Der Verlauf der Nitramidzersetzung lässt sich, wie schon erwähnt, leicht durch Messung des entwickelten Stickoxyduls verfolgen. Der dazu dienende Apparat ist in Fig. 1 dargestellt.

In dem etwa 200 ccm fassenden Kolben A befinden sich 75 ccm der Lösung, in welcher die Reaktion verlaufen soll. Durch L, N und J wird der ganze Apparat mit der Kapselpumpe evakuiert, dann durch K reines Stickoxydul, durch G und H atmosphärische Luft eingelassen, und diese Operationen werden noch zweimal wiederholt. Es ist dann alle Luft aus der Reaktionsflüssigkeit ausgetrieben worden, und sie befindet sich nach einiger Zeit im Gleichgewicht mit Stickoxydul von Atmosphärendruck, das den rechten Teil des Apparats bis zur Oberfläche des Quecksilbers im linken Schenkel des U-Rohres C füllt. Um die Gleichgewichtseinstellung zu fördern, wird A mit Hilfe des Mechanismus P in schüttelnder Bewegung erhalten, die durch die Elastizität des etwa einen Meter langen Glasrohres BB erlaubt wird. Der Glasstöpsel in A wird nun vorsichtig abgenommen, während ein Strom von Stickoxydul von K durch den Apparat durchgelassen wird, das Nitramid in einem kleinen Platineimer eingeführt, und dann der Stöpsel

wieder vorsichtig eingesetzt, K geschlossen und M einen Augenblick geöffnet, um genauen Atmosphärendruck im Apparat zu haben.

Das durch die Zersetzung des Nitramids entwickelte Stickoxydul wird in der Bürette E bei Atmosphärendruck gemessen. Konstanter Atmosphärendruck des Stickoxyduls wird automatisch geschafft mittels eines Pumpensystems, das durch den elektrischen Quecksilber-Platin-

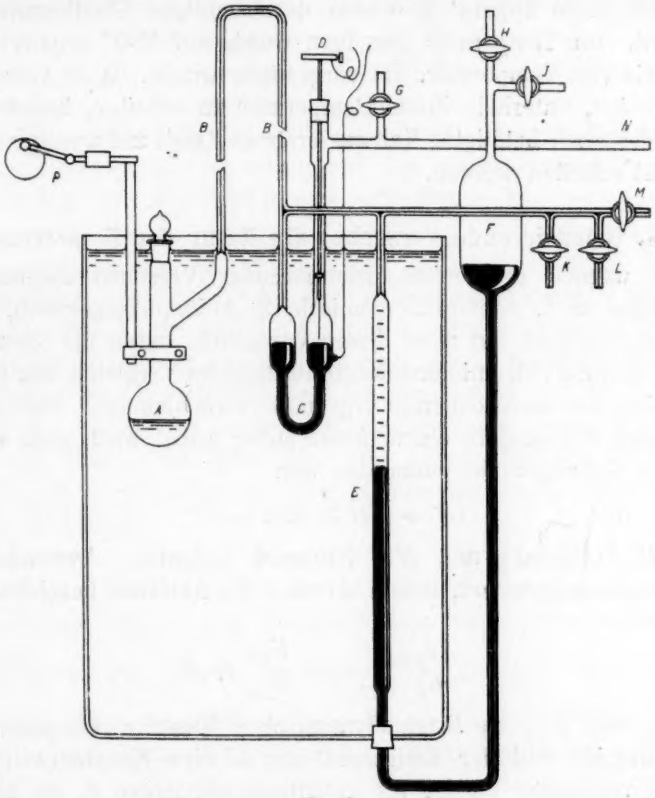


Fig. 1.

kontakt im rechten Schenkel des U-Rohres betätigt wird. Im Augenblick, wo der elektrische Kontakt geschlossen wird, saugt die Pumpe durch J Luft aus dem Reservoir F, das Quecksilber muss dann hier steigen und in E sinken, bis der Kontakt beim Sinken des Druckes in A wieder unterbrochen wird. Bei passender Einstellung der Pumpengeschwindigkeit fungiert diese manostatische Vorrichtung sehr gut und die Ablesungen ergeben bis auf wenige Hundertstel eines Kubikzentimeters das richtige, dem Atmosphärendruck entsprechende Volum.

Die Resultate werden — innerhalb gewisser Grenzen — durch die Geschwindigkeit des Schüttelns des Kolbens A nicht beeinflusst, und Übersättigungserscheinungen sind somit nicht — wie in manchen anderen Fällen, wenn Gase entwickelt werden — in störendem Masse vorhanden.

Ausser den engen Kapillarröhren, deren Volum verschwindend ist, war der ganze Apparat in einem durchsichtigen Glasthermostat eingetaucht. Die Temperatur desselben wurde auf 15·0° erhalten. Diese recht niedrige Temperatur, die vorgezogen wurde, da es verschiedene Vorteile hat, unterhalb Zimmertemperatur zu arbeiten, konnte mittels eines elektrisch betätigten Kaltwasserstrom-Relais auf weniger als 0·01° konstant erhalten werden.

4. Orientierende Versuche; die Natur der Zersetzung.

Es wurden drei Arten orientierender Versuche unternommen: Zersetzung in 1. Acetatpuffergemisch, 2. Anilinpuffergemisch, 3. Verdünnter Salzsäure. In allen diesen Versuchen waren die Lösungen so sauer, dass die Nitramidionenkonzentration im Vergleich mit der Konzentration des undissoziierten Nitramids verschwindend klein war.

Wenn Nitramid in einem Acetatpuffer gelöst wird, stellt sich das folgende Gleichgewicht momentan ein:

$$E^- + NH \rightleftarrows EH + N^-,$$

wo EH Essigsäure und NH Nitramid bedeutet. Anwendung des Massenwirkungsgesetzes, indem durch a die Aktivität bezeichnet wird, ergibt:

$$\frac{a_{EH}\, a_{N^-}}{a_{E^-}\, a_{NH}} = \frac{K_{NH}}{K_{EH}} = K, \qquad (1)$$

wo K_{NH} und K_{EH} die thermodynamischen Massenwirkungskonstanten des Nitramids und der Essigsäure und K eine Konstante bedeuten. Weil in verdünnter Lösung die Aktivitätskoeffizienten f_0 der neutralen Moleküle und f_1 die Aktivitätskoeffizienten der einwertigen Ionen, unter sich annähernd gleich gesetzt werden können, ist Gleichung (1) auch mit Annäherung folgendermassen zu schreiben:

$$\frac{c_{EH}\, c_{N^-}}{c_{E^-}\, c_{NH}} = K, \qquad (2)$$

wenn c die Konzentration angibt.

Wenn wir nun das Gleichgewicht in dem Anilinpuffer betrachten:

$$An + NH \rightleftarrows AnH^+ + N^-,$$

für welches die Gleichgewichtsbedingung:

$$\frac{a_{AnH^+}a_{N^-}}{a_{An}a_{NH}} = \frac{K_{NH}}{K_{AnH^+}} = K \qquad (3)$$

in einer der Gleichung (1) entsprechenden Bezeichnungsweise gilt, so sehen wir, dass Einführung der Aktivitätskoeffizienten mit Hilfe der Gleichung $a = cf$ zu einem mit (2) nicht analogen Ausdruck, und zwar dem folgenden:

$$\frac{c_{AnH^+}c_{N^-}}{c_{An}c_{NH}} \cdot \left(\frac{f_0}{f_1}\right)^2 = K \qquad (4)$$

führt.

Die Verschiedenheit der beiden Ausdrücke (2) und (4) erlaubt uns nun, wichtige Schlüsse in bezug auf den Reaktionsmechanismus zu ziehen, wenn wir den Einfluss von zugefügtem Neutralsalz und der dadurch bewirkten Änderung der Aktivitätskoeffizienten auf die Reaktionsgeschwindigkeit ermitteln. Aus (2) ist ersichtlich, dass das Gleichgewicht durch Änderung der Aktivitätskoeffizienten nicht verschoben werden kann, weil die Aktivitätskoeffizienten in der Gleichung nicht eingehen. In (4) dagegen ist eine solche Wirkung vorhanden. Wenn aber eine Verschiebung erfolgt, kann diese praktisch nur c_{N^-} beeinflussen, da die drei anderen Konzentrationen gross sind im Vergleich mit dieser, und daher nur eine verschwindende prozentische Veränderung erleiden können. Der Einfluss des Neutralsalzes ist daher aus der Gleichung:

$$c_{N^-} = c_{NH}\frac{c_{An}}{c_{AnH^+}} \cdot \left(\frac{f_1}{f_0}\right)^2 K = \left(\frac{f_1}{f_0}\right)^2 K' \qquad (5)$$

zu berechnen, wo K' eine Konstante bedeutet. Während in unendlicher Verdünnung $\frac{f_1}{f_0} = 1$, ist dieser Bruch bei der Totalsalzkonzentration 0·1 norm. etwa 0·7, und die Nitramidionenkonzentration muss daher im Anilinpuffer stark zunehmen, wenn Neutralsalze zugegeben werden.

Wenn der Reaktionsmechanismus ein spontaner Zerfall des Nitramidions wäre, in welchem Falle die Zersetzungsgeschwindigkeit der Konzentration dieses Ions proportional sein müsste, so hätten wir somit zu erwarten, dass in den Acetatpufferversuchen keine, in den Anilinpufferversuchen eine grosse positive Salzwirkung auf der Geschwindigkeit sich zeigen würde. Da die Versuche aber in beiden Fällen eine von dem Salzzusatz ganz unabhängige Geschwindigkeit aufwiesen, so ist es erlaubt zu folgern, dass die Erklärung der Zersetzung nicht in dem spontanen Zerfall des Nitramidions gefunden werden kann.

Dasselbe ist auch ersichtlich aus den Versuchen in salzsaurer Lösung. Es erwies sich, dass, wenn man das Nitramid in Salzsäure der Konzentration 0.001, 0.01 und 0.1 mol. auflöst, die Zersetzungsgeschwindigkeit denselben kleinen Wert annimmt. Diese Unabhängigkeit von der Säurekonzentration ist nur mit der Annahme eines spontanen Zerfalls des Nitramidmoleküls vereinbar. Diese spontane Zersetzung findet dann sicher in allen Lösungen statt, macht aber in den Pufferversuchen, wo die Geschwindigkeit weit grösser war, nur einen kleinen Teil der Gesamtreaktion aus.

Die Natur des anderen Teiles der Reaktion ist nun aus den Pufferversuchen leicht zu bestimmen, wenn man das Verhältnis der beiden Pufferkonstituenten variiert. Versuche, die mit Acetat-Essigsäuregemischen von variierender Zusammensetzung ausgeführt wurden, ergaben für die nicht-spontane Zersetzung Geschwindigkeiten, die bei konstanter Nitramidkonzentration dem Gehalt an Acetationen proportional, und unabhängig von dem Gehalt an Essigsäure und daher auch an Wasserstoffionen waren. Es handelt sich mit anderen Worten um eine Reaktion, deren kinetisches Schema durch

$$H_2N_2O_2 + E^- \rightarrow \text{Reaktionsprodukt}$$

ausgedrückt werden kann, oder, wenn wir das Reaktionsprodukt einführen:

$$H_2N_2O_2 + E^- \rightarrow N_2O + H_2O + E^-.$$

Es ist also eine wahre Acetationenkatalyse, da das Acetation nach der Reaktion in unveränderter Menge wiedergefunden wird.

Ganz entsprechend wurde in den Anilinpuffern die Geschwindigkeit der Anilinkonzentration proportional und unabhängig von der Konzentration des Hydroanilinions AnH^+ gefunden. In diesem Falle haben wir somit mit einer Anilinkatalyse zu tun.

Das Anilin- und das Acetation haben die gemeinsame Eigenschaft, eine gewisse Additionstendenz für Wasserstoffionen zu besitzen:

$$E^- + H^+ \rightarrow EH$$
$$An + H^+ \rightarrow AnH^+.$$

Diese Eigenschaft, für welche wir den Namen „Hydriophilie“[1] einführen wollen, ist die typisch basische und alle Stoffe, die sie besitzen, sind prinzipiell als Basen zu bezeichnen[2]. Aus den hier erwähnten vorläufigen Versuchen ist es naheliegend zu schliessen, dass die katalytische Zersetzung des Nitramids eine allgemeine Eigenschaft

[1] Aus Hydrion = Wasserstoffion.

[2] Brönsted, Rec. d. Trav. Chim. d. Pays-Bas **42**, 718 (1923).

der basischen Substanzen ist, sowohl solcher, die wie Anilin, Ammoniak usw. neutrale Moleküle bilden, wie auch der negativ geladenen Anionen der schwachen Säuren, oder positiver hydriophiler Ionen wie der Hydroxoionen der mehrwertigen Metallsalzhydrate. Die eingehende Untersuchung der katalytischen Erscheinungen, worüber im folgenden berichtet werden soll, hat diesen Schluss vollkommen bestätigt.

5. Die kinetischen Gleichungen.

In allen Lösungen, wo die Zersetzung des undissoziierten Nitramids die einzig massgebende Reaktion ist — und von solchen Lösungen wird vorläufig nur die Rede sein — setzt sich die Reaktion aus zwei Partialreaktionen zusammen: die spontane und die katalytisch beschleunigte Zersetzung. Für die Geschwindigkeit h_0 der ersten ist die Reaktionsgleichung:

$$h_0 = k'_0 c_{NH}, \tag{6}$$

wo k'_0 die Geschwindigkeitskonstante der spontanen Reaktion darstellt. Wenn keine Katalyse vorhanden ist, bekommt man durch Integration den gewöhnlichen Ausdruck des monomolekularen Vorgangs:

$$\ln \frac{c_0}{c} = k'_0 t, \tag{7}$$

wo c_0 die Anfangskonzentration des Nitramids und c seine Konzentration zur Zeit t angibt.

Für die Geschwindigkeit h_1 der katalytischen Zersetzung gilt die Gleichung

$$h_1 = k'_1 c_{NH} c_1, \tag{8}$$

wo c_1 die Konzentration des katalysierenden Stoffes und k'_1 die entsprechende Katalysenkonstante bedeutet. Für die Gesamtreaktion bekommt man dann:

$$h = h_0 + h_1 = (k'_0 + k'_1 c_1) c_{NH} \tag{9}$$

oder:

$$\ln \frac{c_0}{c} = (k'_0 + k'_1 c_1) t. \tag{10}$$

Aus dieser Gleichung berechnet sich $k'_0 + k'_1 c$ oder, weil k'_0 nach (7) und ebenfalls c_1, die Konzentration des Katalysators, bekannt sind, k'_1.

Wenn mehrere Katalysatoren zugegen sind, ist statt (10) einfach

$$\ln \frac{c_0}{c} = (k'_0 + \Sigma k'_1 c_1) t \tag{11}$$

zu schreiben.

Wenn wir in den obigen Gleichungen dekadische Logarithmen einführen, bekommen wir:

$$\log \frac{c_0}{c} = k_0 t \tag{12}$$

und

$$\log \frac{c_0}{c} = (k_0 + k_1 c_1) t = k t \tag{13}$$

bzw. statt (7) und (10). Bei den Berechnungen der Konstanten wurde in Formel (12) und (13) überall die Zeit in Minuten gerechnet.

6. Der spontane Zerfall.

In verdünnten Lösungen von starken Säuren verläuft die Zersetzung des Nitramids wie erwähnt unbeeinflusst von der Natur und Konzentration der angewandten Säure. Wir haben diesen Zerfall den spontanen genannt, ohne natürlich dadurch ausdrücken zu wollen, dass wir es hier mit einer wahren monomolekularen Reaktion zu tun haben. Die spontane Zersetzung ist vom Lösungsmittel abhängig. In wässeriger Lösung konnte man als eine nicht unwahrscheinliche Erklärung der Zersetzung annehmen, dass es die basische Eigenschaft des Wassermoleküls ist, die sich in der Reaktion bemerkbar macht, und dass wir es somit doch auch hier mit einer Katalyse zu tun haben. Die Wirkung des Wassers als Base ist von dem Vorgang

$$H_2O + H^+ \rightarrow H_3O^+$$

bestimmt und wird in verdünnten wässerigen Lösungen durch Zusatz von Säure nicht verändert. Das Schema der Katalyse ist dementsprechend:

$$H_2N_2O_2 + H_2O \rightarrow \text{Reaktionsprodukt.}$$

Es sollen hier die Ergebnisse einer Reihe von Messungen des spontanen Zerfalls mitgeteilt werden. Ein willkürlicher der Versuche ist angeführt in extenso. Es bedeuten t die Zeit in Minuten, v das Volumen von entwickeltem Stickoxydul, gemessen in ccm trockenem Gas bei 15° und 760 mm Hg, und k_0 die aus diesen Daten mittels Formel (12) berechnete Geschwindigkeitskonstante (Tabelle 1).

Sämtliche Werte, die zu verschiedenen Zeiten und mit verschiedenen Präparaten ausgeführt worden sind, sind in Tabelle 2 angeführt.

Tabelle 1.
Salzsäure 0·05 mol. 75 ccm, Nitramid 0·0503 g.

t	v	$k_0 \cdot 10^5$
0	0	—
75	1·28	(40·3)
100	1·64	39·1
125	2·01	38·7
150	2·37	38·4
175	2·73	38·3
200	3·15	39·2
275	4·17	39·0
300	4·59	39·9
460	6·45	39·0
480	6·66	39·1
640	8·32	38·9
1350	13·42	39·2
1424	13·77	39·1

Mittelwert: $k_0 = 0{\cdot}000390$.

Tabelle 2.
Geschwindigkeitskonstante k_0 der spontanen Zersetzung.

Lösung, mol. Konzentration	$k_0 \cdot 10^5$
HCl, 0·016	39·7
HCl, 0·100	39·8
HCl, 0·016	39·7
HCl, 0·016 + *NaCl*, 0·084	39·4
HCl, 0·050	36·6
HCl, 0·010	37·3
$HClO_4$, 0·40	39·5
HCl, 0·05	39·0
HX, 0·005 + *RbX*, 0·045	36·8
HCl, 0·020	37·0
HCl, 0·001 + $LuCl_3$, 0·05	38·0

Mittelwert: $k_0 = 0{\cdot}00038$.

X ist das Anion der komplexen, starken Dioxalodiamminkobaltisäure $[Co(C_2O_4)_2(NH_3)_2]^-$, *Lu* bedeutet das Hexamminkobaltiion $[Co(NH_3)_6]^{+++}$.

Die Halbierungszeit für Nitramid in verdünnter wässeriger Lösung ohne Katalysator berechnet sich aus dem gefundenen k_0-Wert zu 13·2 Stunden bei der hier angewandten Versuchstemperatur 15°.

7. Katalyse durch Anionen einbasischer Säuren.

In der Tabelle 3 wollen wir zunächst den vollständigen Verlauf eines Versuches mit Acetatkatalyse wiedergeben. t gibt die Zeit in Minuten und v das Volumen des entwickelten Stickoxyduls an.

Tabelle 3.
Natriumacetat 0·00407 mol., Essigsäure 0·01616 mol., Natriumchlorid 0·016 mol., Nitramid 0·0500 g.

t	v	$k \cdot 10^5$
0	0	—
20	1·89	(228)
50	4·59	241
60	5·39	242
70	6·19	245
80	6·92	247
90	7·61	247
100	8·20	245
110	8·81	247
120	9·40	248
130	9·89	247
140	10·41	247
150	10·91	248
180	12·13	247
200	12·80	244
616	18·30	(238)
1316	18·93	—

Mittelwert: $k = 0{\cdot}00246$.

Der Reaktionsverlauf ist nach diesen Zahlen mit dem Verlauf einer Reaktion erster Ordnung in guter Übereinstimmung. Die Werte am Anfang und am Ende des Versuches sind natürlich wenig genau und können bei der Berechnung des Mittelwertes ausgeschaltet werden.

Die Katalysenkonstante des Acetations berechnet sich nun mittels Formel (13):

$$k_1 = \frac{k - k_0}{c_{E^-}}, \tag{14}$$

wo $c_{E^-} = 0{\cdot}00414$. Daraus ergibt sich:

$$k_1 = \frac{0{\cdot}00246 - 0{\cdot}00038}{0{\cdot}00414} = 0{\cdot}504.$$

Der hier benutzte Wert von c_{E^-} ist die Summe der Konzentration des angewandten Natriumacetats und die von der Dissoziation der Essigsäure herrührenden Acetationen, deren Konzentration aus der Dissoziationskonstante der Essigsäure auf $7 \cdot 10^{-5}$ berechnet wird. Es ist notwendig Essigsäure zuzusetzen, weil sonst Hydroxylionen in katalytisch wirksamer Menge durch Hydrolyse entstehen.

In Tabelle 4 sind sämtliche Versuche mit Acetat-Essigsäuregemisch verzeichnet.

Aus der ausgesprochenen Konstanz des in der letzten Reihe angeführten Wertes von k_1 zeigt sich die Berechtigung der schon im

Tabelle 4.
Acetationenkatalyse.

Versuche Nr.	1	2	3	4	5
C_{Na}-Acetat	0·00407	0·00679	0·00679	0·0102	0·0136
$C_{\text{Essigsäure}}$	0·0162	0·0135	0·0135	0·0101	0·0067
C_{NaCl}	0·016	0·013	0·093	0·010	0·007
C_{Na+}	0·020	0·020	0·100	0·020	0·020
r	4·0	2·0	2·0	1·0	0·5
c_{E-}	0·00414	0·00683	0·00684	0·0102	0·0136
$k \cdot 10^5$	246	382	382	551	726
$(k - k_0) \cdot 10^5$	208	344	344	513	688
k_1	0·504	0·505	0·504	0·503	0·506

Mittelwert: $k_1 = 0{\cdot}504$.

ersten Kapitel mitgeteilten Schlüsse über die Natur der Reaktion sehr schlagend. Weder Änderung des Verhältnisses $\frac{C_{EH}}{C_{ENa}}$, das als r in der Tabelle angegeben ist, und dem die Konzentration der Wasserstoffionen sehr nahe proportional ist, noch die Änderung des totalen Salzgehaltes, das durch C_{Na+} gegeben ist, hat eine Veränderung in k_1 zur Folge. Da die anfängliche Nitramidkonzentration in allen Versuchen konstant = 0·011 mol. war, ist die Nitramidionenkonzentration der der Wasserstoffionen sehr nahe umgekehrt proportional und somit auch von keiner Bedeutung für die Zersetzung.

Dieselben Verhältnisse wie bei den Acetaten zeigen sich nun auch bei den anderen der untersuchten Salze von schwachen Säuren. Diese Versuche wurden in entsprechender Weise ausgeführt bei Anwendung von Mischungen von Lösungen der freien Säuren und ihren Salzen, mit oder ohne Zugabe von Neutralsalzen. Die Resultate sind in den nachfolgenden Tabellen verzeichnet.

Aus den hier angeführten Katalysenkonstanten ist eine deutliche Abhängigkeit derselben von der Stärke der entsprechenden Säure zu ersehen. Je stärker die Säure, um so schwächer ist die katalytische Wirkung des Anions. Die wichtige quantitative Beziehung, die zwischen Katalyse und Dissoziationskonstante abgeleitet werden kann, ist aus Tabelle 6 zu entnehmen, wo die Säuren in der Reihe nach zunehmender Stärke geordnet sind.

Wir ersehen aus dieser Zusammenstellung, dass trotz der grossen Verschiedenheit in der Stärke der angeführten Säuren — sie ändern sich von Propionsäure zu Dichloressigsäure im Verhältnis 1 : 4000 — die entsprechende Änderung der Katalysenkonstante doch ganz gesetz-

mässig geregelt ist, wie die Konstanz des in der letzten Kolonne angeführten Produktes der Katalysenkonstante und der 0·83 ten Potenz der Dissoziationskonstante erweist. Die Beziehung

$$k_1 K^{0.83} = 6.2 \cdot 10^{-5} \qquad (15)$$

Tabelle 5.
Katalyse mittels einbasischer Karbonsäureionen.

	C_{Salz}	$C_{Säure}$	c_{Anion}	$k \cdot 10^5$	k_1
Propionsäure	0·00617	0·0342	0·00624	437	0·641
	0·00500	0·0455	0·00509	372	0·657
				Mittelwert:	0·649
Phenylessigsäure	0·01048	0·0020	0·01049	283	0·234
	0·00515	0·0048	0·00520	157	0·229
				Mittelwert:	0·232
Benzoesäure	0·0225	0·00125	0·0225	466	0·190
	0·0167	0·00830	0·0167	355	0·190
	0·01125	0·00625	0·01125	258	0·195
	0·00750	0·00375	0·00753	174	0·181
				Mittelwert:	0·189
Ameisensäure	0·0338	0·0152	0·0339	317	0·0823
	0·0400	0·0124	0·0401	367	0·0820
				Mittelwert:	0·0822
Salicylsäure	0·0670	0·0050	0·0671	176	0·0206
				Mittelwert:	0·0206
Dichloressigsäure	0·00	0·10	0·05	42	0·0008
	0·09	0·01	0·09	43	0·0006
				Mittelwert:	0·0007
Dioxalotriamminkobaltisäure	0·0190	0·001	0·019	68	0·0158
				Mittelwert:	0·0158

Tabelle 6.
Zusammenhang zwischen Dissoziationskonstante der Säure und Katalysenkonstante des Anions.

	K	k_1	$k_1 K^{0.83}$
Propionsäure	$1.34 \cdot 10^{-5}$	0·65	$5.9 \cdot 10^{-5}$
Essigsäure	$1.8 \cdot 10^{-5}$	0·50	$5.8 \cdot 10^{-5}$
Phenylessigsäure	$5.3 \cdot 10^{-5}$	0·23	$6.5 \cdot 10^{-5}$
Benzoesäure	$6.5 \cdot 10^{-5}$	0·19	$6.3 \cdot 10^{-5}$
Ameisensäure	$2.1 \cdot 10^{-4}$	0·082	$7.2 \cdot 10^{-5}$
Salicylsäure	$1.0 \cdot 10^{-3}$	0·021	$6.2 \cdot 10^{-5}$
Dichloressigsäure	$5.0 \cdot 10^{-2}$	0·0007	$5.8 \cdot 10^{-5}$

Mittelwert: $k_1 K^{0.83} = 6.2 \cdot 10^{-5}$.

scheint mit einer bedeutenden Genauigkeit erfüllt zu sein. Die Zahlen für Dichloressigsäure sind allerdings wenig zuverlässig, weil die Katalyse in den angewandten Konzentrationen nur einen Bruchteil der spontanen Reaktion ausmachte und somit nicht genau bestimmt werden konnte.

Für das Anion der Dioxalotriamminkobaltisäure ist in Tabelle 5 der Wert $k_1 = 0{\cdot}0158$ angeführt. Die Dissoziationskonstante ist nicht bekannt, aber der mittels Gleichung (15) aus der Katalyse berechnete Wert ist jedenfalls der Grössenordnung nach richtig, wie aus Löslichkeitsdaten der schwerlöslichen Säure in Salzsäure verschiedener Konzentration geschätzt werden kann. Es ist interessant, dieses Ergebnis mit der vollkommenen Unwirksamkeit des Dioxalodiamminkobaltisäureions, worüber im ersten Kapitel berichtet wurde, zu vergleichen. Diese Verhältnisse sind in gutem Einklang mit den Konstitutionsformeln, die wir auf Grundlage des Wernerschen Systems diesen Verbindungen zuerteilen müssen:

Dioxalodiamminkobaltisäure (stark) Dioxalotriamminkobaltisäure (K = etwa 10^{-3})

Die Unwirksamkeit der starken Säuren, die ja aus den Versuchen zur Ermittlung der spontanen Zersetzungskonstante deutlich hervorgeht, ist mit der Formel (15) in vollkommener Übereinstimmung. Nach dieser ist schon bei der Dissoziationskonstante 0·1 und 0·1 norm. Ionenkonzentration die Katalyse sehr klein im Vergleich mit der spontanen Zersetzung und daher ganz verschwindend bei den praktisch vollständig dissoziierenden Säuren, wie Salzsäure, Überchlorsäure und Dioxalodiamminkobaltisäure. Der hydriophile Charakter solcher Anionen ist viel zu schwach entwickelt, um nitramidkatalytisch nachgewiesen werden zu können.

Dies ist auch zu erwarten für den Fall, dass Formel (15) bei grösserer Stärke der Säure, als in diesen Versuchen angewandt, ihre Gültigkeit verlieren sollte. Wir können gewiss dieser Formel keine allgemeine Bedeutung beilegen, sondern nur innerhalb eines gewissen — wenn auch recht grossen — Bereiches von Dissoziationskonstanten als gültig ansehen. Indem wir aber die eingehende Diskussion dieser Frage auf ein späteres Kapitel verschieben, wollen wir hier nur auf die Folgerungen in bezug auf den Mechanismus der katalytischen Reaktion aufmerksam machen, die aus den Versuchsergebnissen, für welche diese Formel den Ausdruck gibt, gezogen werden können.

Wenn es so ist, dass das Anion der schwächeren Säure eine grössere katalytische Wirkung besitzt als das Anion der stärkeren, so muss man annehmen, dass die Katalyse dadurch zustande kommt, dass das Anion, wenn es mit einem Nitramidmolekül zusammenstösst, diesem ein Wasserstoffion entziehen kann in der Weise, dass das dabei freigemachte Nitramidion sofort zerfällt. Weil die Anionen der schwächeren Säuren grössere Hydriophilie, d. h. grössere Wahrscheinlichkeit für Wasserstoffionenaddition besitzen als die der stärkeren, so müssen wir erwarten, dass diese Eigenschaften auch dem im Nitramidmolekül gebundenen Wasserstoffion gegenüber hervortreten werden. Die kinetische Gleichung wird demnach:

$$H_2N_2O_2 + E^- \rightarrow EH + (HN_2O_2^-),$$

wo die frei gewordenen Nidramidionen eine viel grössere Tendenz zu weiterer Zersetzung nach dem Schema

$$(HN_2O_2^-) \rightarrow N_2O + OH^-$$

besitzen müssen als die gewöhnlichen mit den Umgebungen in Gleichgewicht sich befindlichen, deren spontane Zersetzung, wie oben nachgewiesen, in diesem Gebiete von keiner Bedeutung für den katalytischen Zerfall ist.

Unabhängig von jeder speziellen Theorie, bezüglich dem kinetischen Mechanismus und auch ohne die Form der Gleichung (15), die die quantitative Formulierung unserer Resultate enthält, besonders zu berücksichtigen, müssen wir auf die Bedeutung des gefundenen Zusammenhanges zwischen Katalysenkonstanten und Dissoziationskonstanten aufmerksam machen, indem es hier gelungen ist, die Erscheinung einer Katalyse in eindeutige quantitative Beziehung zu anderen zahlenmässigen Eigenschaften der wirkenden Katalysatoren zu bringen. Durch die weiteren Untersuchungen, worüber in den folgenden Kapiteln berichtet werden soll, wird eine Bestätigung und eine Erweiterung dieser Bedeutung erbracht.

8. Katalyse durch Anionen mehrbasischer Säuren.

Die Berechnung der Versuche mit Ionen der mehrbasischen Säuren ist aus verschiedenen Gründen schwieriger durchführbar als im obigen Falle der einbasischen Säuren. Während hier die Konzentration des katalysierenden Ions in der Regel sehr nahe der stöchiometrischen Konzentration des entsprechenden Salzes gleich war und nur in ganz geringem Masse mit Hilfe der Dissoziationskonstanten der Säure korrigiert werden sollte, haben wir im Falle zweibasischer Säuren zwei

Arten katalysierender Anionen, nämlich das saure und das normale, deren Konzentration je nach der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung von der stöchiometrischen Konzentration an saurem und normalem Salz sehr verschieden sein kann. Die Berechnung der Anionenkonzentration muss mit Hilfe der Konstanten der ersten und zweiten Dissoziation ausgeführt werden. Wenn es sich aber um Konzentrationsberechnungen handelt, sind die Aktivitätskoeffizienten der Ionen der Säure erforderlich. Wenn ferner die Gültigkeit der Gleichung (15) geprüft werden soll, ist Kenntnis der thermodynamischen Dissoziationskonstante notwendig. Im Falle der einbasischen Säuren wurde einfach die durch Leitfähigkeitsmessungen bestimmte Konstante angewandt, weil diese Messungen immer in recht ionenarmen Lösungen ausgeführt worden sind, und das gefundene K war daher von der thermodynamischen Konstante nur wenig verschieden. Jedenfalls für die zweite Dissoziationsstufe der zweibasischen Säuren sind dagegen beinahe immer ionenreiche Lösungen angewandt, und die Messungen sind somit nur bei Kenntnis der Aktivitätskoeffizienten der Ionen streng verwertbar.

Zur näheren Erleuchtung der vorliegenden Probleme sei an folgende für unsere Überlegungen massgebende Verhältnisse, von denen im 4. Kapitel schon Gebrauch gemacht wurde, erinnert.

Die thermodynamische Dissoziationskonstante K_a ist definitionsgemäss bei konstanter Temperatur eine wirkliche Konstante. Für die beiden Dissoziationsstufen einer zweibasischen Säure AH_2 sind diese Dissoziationskonstanten definiert durch:

$$\frac{a_{H+}\, a_{AH-}}{a_{AH_2}} = K_{a,\,\mathrm{I}} \tag{16}$$

$$\frac{a_{H+}\, a_{A--}}{a_{AH-}} = K_{a,\,\mathrm{II}}\,, \tag{17}$$

wo a die Aktivität bedeutet. Wenn man mit Konzentration rechnet, sind die entsprechenden Gleichungen:

$$\frac{c_{H+}\, c_{AH-}}{c_{AH_2}} = K_{c,\,\mathrm{I}} \tag{18}$$

$$\frac{c_{H+}\, c_{A--}}{c_{AH-}} = K_{c,\,\mathrm{II}}\,, \tag{19}$$

die Grössen K_c sind aber nun nicht mehr konstant, sondern von der Konzentration abhängig. Diese Konzentrationsabhängigkeit ist mit der Konzentrationsabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten verknüpft. Führt man die Beziehung $a = cf$ ein, so sehen wir, dass:

$$K_{a,\mathrm{I}} = K_{c,\mathrm{I}}\, f_1^2 \tag{20}$$

$$K_{a,\mathrm{II}} = K_{c,\mathrm{II}} f_2\,, \tag{21}$$

wenn wir die Aktivitätskoeffizienten aller einwertigen Ionen gleich und die Aktivitätskoeffizienten des undissoziierten Moleküls gleich Eins setzen, was in verdünnter Lösung mit Annäherung zutreffen wird.

Neben diesen beiden Dissoziationskonstanten K_a und K_c ist eine dritte „gemischte" Konstante $K_{a,c}$ von spezieller Bedeutung. Diese ist durch

$$\frac{a_{H^+}\, c_{AH^-}}{c_{AH_2}} = K_{a,c,\mathrm{I}} \tag{22}$$

$$\frac{a_{H^+}\, c_{A^{--}}}{c_{AH^-}} = K_{a,c,\mathrm{II}} \tag{23}$$

definiert und hat daher praktische Wichtigkeit, weil oftmals Dissoziationskonstanten durch Messung von Wasserstoffionenaktivitäten in Puffergemischen, wo die in (22) und (23) eingehenden Konzentrationen der Säure und Anionen durch die stöchiometrische Zusammensetzung gegeben sind, bestimmt werden. Diese Konstanten, die ebenfalls konzentrationsabhängig sind, stehen zu den thermodynamischen Dissoziationskonstanten in folgender Beziehung:

$$K_{a,\mathrm{I}} = K_{a,c,\mathrm{I}} f_1 \tag{24}$$

$$K_{a,\mathrm{II}} = K_{a,c,\mathrm{II}} \frac{f_2}{f_1}\,. \tag{25}$$

Für die Konzentrationsabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten, die bei der Umrechnung einer der hier angeführten Dissoziationskonstanten in eine andere bekannt werden muss, sind mehrere Formeln aufgestellt worden. Während in den konzentrierteren Lösungen $\ln f$ oftmals annähernd der Kubikwurzel der Konzentration proportional variiert[1]), scheint bei den verdünnten Lösungen ein Quadratwurzelausdruck den Tatsachen gut zu entsprechen[2]). Eine solche Abhängigkeit berechnet sich auch nach der kürzlich erschienenen Theorie von Debye und Hückel[3]). Bis zur Konzentration 0·01 norm. dürfen wir mit Annäherung für ein- bzw. zweiwertige Ionen

$$\left.\begin{aligned} \log f_1 &= -0{\cdot}5\sqrt{c} \\ \log f_2 &= -2{\cdot}0\sqrt{c} \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

[1]) Bjerrum, Zeitschr. f. Elektrochemie **24**, 321 (1918).
[2]) Brönsted, Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 938 (1922).
[3]) Physik. Zeitschr. **24**, 185 (1923).

schreiben, wo c die Äquivalentkonzentration bedeutet. Wir haben diese Formeln benutzt, um die thermodynamischen Konstanten K_a und die Konzentrationskonstanten K_c der zweiten Dissoziationsstufe von einigen zweibasischen Säuren zu bestimmen auf Grund der vorliegenden elektrometrischen Messung der $K_{a,c}$-Konstanten. Bei der Berechnung von K_c wurde die Gültigkeit der Formel (26) auch in etwas stärkeren Lösungen als 0·01 norm. angenommen, was jedoch nur von geringerem Einfluss sein kann, weil in der Regel die Konzentrationen der verschiedenen Ionengattungen jedenfalls hauptsächlich durch ihre stöchiometrischen Konzentrationen gegeben waren, und der Wert von K_c daher nur für die Berechnung eines Korrektionsgliedes von Bedeutung ist.

Aus demselben Grund wird kein grosser Fehler in der Anwendung des aus Leitfähigkeitsmessungen bestimmten Wertes von $K_{c,\mathrm{I}}$ involviert. Da diese Messungen auch an recht ionenarmen Lösungen ausgeführt worden sind, dürfen wir auch $K_{a,\mathrm{I}} = K_{c,\mathrm{I}}$ setzen.

Tabelle 7 enthält ein Verzeichnis der Säuren, deren Ionen für die katalytischen Messungen benutzt worden sind nebst den Werten von $K_{a,\mathrm{I}}$ und $K_{a,\mathrm{II}}$.

Tabelle 7.

Säure	$K_{a,\mathrm{I}}$	$K_{a,\mathrm{II}}$
Bernsteinsäure	$6{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$
Apfelsäure	$4{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	$6{\cdot}9 \cdot 10^{-6}$
Weinsäure	$9{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$	$3{\cdot}7 \cdot 10^{-5}$
Oxalsäure	—	$4{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$
Phthalsäure	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-3}$	$3{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$
Phosphorsäure	$8{\cdot}9 \cdot 10^{-3}$	$4{\cdot}9 \cdot 10^{-8}$

Für die ersten drei der hier verzeichneten Säuren sind die von E. Larsson[1]) gemessenen $K_{a,c,\mathrm{II}}$-Werte benutzt. Die drei anderen Werte verdanken wir einer Privatmitteilung von Professor N. Bjerrum.

In den für die katalytischen Messungen verwendeten Lösungen lassen sich nun die Katalysenkonstanten des ein- und des zweiwertigen Anions ermitteln aus zwei Versuchen, die mit genügend verschiedenem Verhältnis zwischen den Konzentrationen dieser beiden Ionen ausgeführt worden sind. In den meisten Fällen begnügten wir uns aber nicht mit der theoretisch zureichenden Anzahl von Versuchen, sondern

[1]) Zeitschr. f. anorg. und allgem. Chemie **125**, 281 (1922).

führten eine Reihe von Versuchen aus, aus welchen dann die beiden Katalysenkonstanten aufgesucht wurden, die in der besten Übereinstimmung mit dem gesamten Versuchsmaterial sich befanden.

Die Ergebnisse der Versuche und Rechnungen sind in den nachfolgenden Tabellen wiedergegeben. Hier bedeuten C_0, C_1 und C_2 die stöchiometrischen, molaren Konzentrationen von freier Säure bzw. saurem und normalem Salz, c_0, c_1 und c_2 die mit Hilfe der Dissoziationskonstanten korrigierten Konzentrationen der freien Säure und der ein- und zweiwertigen Anionen, k die monomolekulare Geschwindigkeitskonstante in der mit Gleichung (13) analogen Gleichung:

$$\ln \frac{c_0}{c} = (k_0 + k_1 c_1 + k_2 c_2)\, t = kt, \qquad (27$$

wo k_1 und k_2 die Katalysenkonstante des sauren und normalen Anions bedeuten.

Zuerst sollen die Daten für Weinsäure wiedergegeben werden:

Tabelle 8.
Katalyse mittels Weinsäureionen.

	1	2	3	4	5	6	7	8
C_0	0·0249	0·0552	0·0200	0·0404	—	—	—	—
C_1	0·0527	0·0312	0·0598	0·0394	0·0199	0·00995	0·0067	0·0665
C_2	—	—	—	—	0·0201	0·01005	0·0180	—
C_{NaCl}	—	—	0·020	0·040	—	—	—	—
c_0	0·0284	0·0538	0·0257	0·0407	0·0010	0·0004	0·0001	0·0113
c_1	0·0447	0·0316	0·0475	0·0367	0·0178	0·0090	0·0064	0·0434
c_2	0·0045	0·0106	0·0067	0·0024	0·0212	0·0106	0·0182	0·0118
$10^5 \cdot k$	277	175	312	209	448	247	367	387
$10^5(k - k_0)$	239	137	274	171	410	209	329	349
k_1	0·0370	0·0380	0·0344	0·0358	—	—	—	—
k_2	—	—	—	—	0·162	0·166	0·168	—

Mittelwerte $k_1 = 0{\cdot}0363$, $k_2 = 0{\cdot}165$.

Mittels dieser, aus den ersten 7 Versuchen bestimmten Werte von k_1 und k_2 berechnet sich $k - k_0$ für den letzten Versuch, in dem nur saures Natriumtartrat als Katalysator angewandt wurde, auf $352 \cdot 10^{-5}$ in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert $349 \cdot 10^{-5}$.

In den Versuchen der Tabellen 9 bis 12 sind die Katalysenkonstanten k_1 und k_2 mit der Methode der kleinsten Quadrate berechnet und die damit berechneten Geschwindigkeitskonstanten in der letzten Spalte der Tabellen angeführt. Ein Vergleich mit den in der vorletzten Spalte angeführten experimentellen Werten zeigt eine genügende Übereinstimmung. In den wenigen Versuchen mit Phthalsäure

Tabelle 9.
Katalyse mittels Bernsteinsäureionen.

	1	2	3	4	5	6
C_0	0·1000	0·0683	0·0137	0·0125	0·00700	0·00167
C_1	—	0·00667	0·00500	0·0100	0·00800	0·00667
c_0	0·0975	0·0676	0·0136	0·0127	0·00723	0·00220
c_1	0·0025	0·00733	0·00506	0·0095	0·00746	0·00558
c_2	—	0·000032	0·00007	0·00028	0·00031	0·00056
$10^5 k$	120	272	216	404	328	312
$10^5(k-k_0)$	82	234	178	366	290	274
$10^5(k-k_0)_{ber.}$	80	240	175	354	295	279

$k_1 = 0{\cdot}320$, $k_2 = 1{\cdot}8$.

Tabelle 10.
Katalyse mittels Apfelsäureionen.

	1	2	3	4
C_0	0·05050	0·0252	0·0202	—
C_1	0·0245	0·0248	0·0398	0·0226
C_2	—	—	—	0·0025
C_{NaCl}	0·0505	0·075	0·060	0·0725
c_0	0·0495	0·0252	0·0218	0·0006
c_1	0·0251	0·0240	0·0361	0·0212
c_2	0·0004	0·0008	0·0021	0·00332
$10^5 k$	261	272	470	442
$10^5(k-k_0)$	223	234	432	404
$10^5(k-k_0)_{ber.}$	221	242	428	402

$k_1 = 0{\cdot}0765$, $k_2 = 0{\cdot}724$.

Tabelle 11.
Katalyse mittels Oxalsäure- und Phthalsäureionen.

	Oxalsäure			Phthalsäure	
	1	2	3	1	2
C_0	—	—	—	0·0247	0·0165
C_1	0·0147	0·0296	0·0123	0·0253	0·0169
C_2	0·0102	0·0202	0·0250	—	—
c_0	0·00004	0·00009	0·00001	0·0233	0·0152
c_1	0·0145	0·0292	0·0122	0·0266	0·0181
c_2	0·0104	0·0205	0·0251	0·000124	0·000082
$10^5 k$	152	248	299	128	102
$10^5(k-k_0)$	114	210	261	90	64
$10^5(k-k_0)_{ber.}$	108	214	261	—	—

Oxalsäure: $k_1 = 0{\cdot}00$ $k_2 = 0{\cdot}104$.
Phthalsäure: $k_1 = 0{\cdot}029$ ($k_2 = 1{\cdot}2$).

Tabelle 12.
Katalyse mittels Phosphorsäureionen.

	1	2	3
C_0	0·025	0·0167	0·0091
C_1	0·050	0·0667	0·0818
C_{KCl}	0·025	0·0167	0·0091
c_0	0·0165	0·0124	0·0071
c_1	0·0585	0·0710	0·0838
c_2	$2·2 \cdot 10^{-6}$	$4·3 \cdot 10^{-6}$	$11·10^{-6}$
$10^5 k$	101	135	200
$10^5 (k - k_0)$	63	97	162
$10^5 (k - k_0)_{ber.}$	65	93	161

$k_1 = 0·00785, \quad k_2 = 86.$

lässt sich k_2 nicht bestimmen, sein Wert ist nach der später angegebenen Abhängigkeit zwischen k_2 und $K_{a,II}$ interpoliert, und daraus hat sich in den beiden Versuchen $k_1 = 0·28$ und $k_1 = 0·30$ berechnen lassen, deren Mittelwert $k_1 = 0·29$ in der Tabelle angeführt ist.

Die Betrachtung der gefundenen Werte der Katalysenkonstanten lehrt sofort, dass diese, ebenso wie im Falle der einbasischen Säure, eine ausgesprochene Abhängigkeit der Stärke der Säure ausweisen. Je stärker die Säure, um so geringer die katalytische Wirkung des Ions. Dementsprechend ist auch die Wirkung des zweiwertigen Ions viel stärker als die des einwertigen von derselben Säure.

Bevor wir die numerische Abhängigkeit der Dissoziations- und Katalysenkoeffizienten darstellen, wollen wir einige Betrachtungen hervorführen, die sich mit der Statistik der Gleichgewichtseinstellung bei der Säuredissoziation beschäftigen[1]). Im vorgehenden haben wir auf den Begriff der Hydriophilie oder Wasserstoffionenaffinität hingewiesen als die bei der Katalyse der Anionen einbasischer Säuren massgebende Grösse, und der Zusammenhang zwischen Katalyse und Dissoziationskonstante wurde durch die verschiedene Leichtigkeit, mit welcher die mehr oder weniger hydriophilen Anionen das Wasserstoffion aus dem Molekül des Nitramids herausnehmen gedeutet. Man kann nun aber nicht erwarten, dass die für die Reaktionsgeschwindigkeit massgebende Grösse der Hydriophilie in derselben Weise von den Dissoziationskonstanten zum Ausdruck gebracht wird, wenn einbasische und zweibasische Säuren verglichen werden.

Betrachten wir z. B. die Dissoziation der Caprylsäure:

$$C_7H_{15} \cdot COOH \longrightarrow C_7H_{15} \cdot COO^- + H^+$$

[1]) Vgl. E. Q. Adams, Journ. Amer Soc. **38**, 503 (1916).

und die erste Dissoziation der Korksäure:

$$C_6H_{12}\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} \longrightarrow C_6H_{12}\begin{matrix}COO^-\\COOH\end{matrix} + H^+,$$

so können wir hier die beiden dabei entstandenen Anionen als gleich hydriophil annehmen. Das heisst das Wasserstoffion in einer Karboxylgruppe der beiden Säuren hat dieselbe Wahrscheinlichkeit in einer Sekunde abdissoziiert, und ein freies Wasserstoffion ebenfalls die gleiche Wahrscheinlichkeit bei Zusammenstössen mit den beiden Anionen wieder eingefangen zu werden. Weil aber in der Caprylsäure nur ein Wasserstoffion, in der Korksäure aber zwei abdissoziiert werden können, muss die Dissoziationsgeschwindigkeit im zweiten Falle zweimal so gross sein wie im ersten. Für die Wiedervereinigung der Ionen sind aber in den beiden Fällen die Wahrscheinlichkeiten gleich, und die Dissoziationskonstante muss daher für die zweibasische Säure doppelt so gross sein wie für die einbasische.

Wenn wir die hydriophilen Eigenschaften der beiden Anionen mit Hilfe der entsprechenden Dissoziationskonstanten vergleichen wollen, haben wir die Werte von K_a der einbasischen mit $^1/_2 K_a$ der zweibasischen zu vergleichen. Weil für Caprylsäure:

$$K_a = 1{\cdot}44 \cdot 10^{-5}$$

und für Korksäure:

$$K_{a,\,1} = 3{\cdot}0 \cdot 10^{-5},$$

also sehr nahe doppelt so gross, so ist umgekehrt hieraus auf gleiche Hydriophilie der einwertigen Ionen dieser Säuren zu schliessen, was auch im voraus, wegen der ähnlichen Struktur der Moleküle und der grossen Entfernung der beiden Karboxylgruppen in der zweibasischen Säure zu vermuten war[1]).

Wenn wir nun die Dissoziation der einbasischen mit der zweiten Dissoziationsstufe der zweibasischen Säure

$$C_7H_{15}\,.\,COOH \longrightarrow C_7H_{15}\,.\,COO^- + H^+$$

$$C_6H_{12}\begin{matrix}COO^-\\COOH\end{matrix} \longrightarrow C_6H_{12}\begin{matrix}COO^-\\COO^-\end{matrix} + H^+$$

vergleichen, so sind die Verhältnisse hier anders. Setzen wir wiederum gleiche Hydriophilie voraus, so müssen die Dissoziationsgeschwindig-

[1]) Vgl. J. Walker, Journ. Chem. Soc. **61**, 715 (1892); R. Wegscheider, Monatsh. f. Chemie **16**, 153 (1895) und E. E. Chandler, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 707 (1908).

keiten in den beiden Fällen gleich sein, während die Assoziationsgeschwindigkeit des zweiwertigen Ions, weil hier zwei Stellen, die mit Wasserstoffionen besetzt werden können, doppelt so gross angenommen werden darf. Die Dissoziationskonstante des sauren Anions wird also nur die Hälfte von der der einbasischen Säure. Die hydrophilen Eigenschaften der zweiwertigen Anionen werden somit nicht durch $K_{a,II}$ sondern durch $2K_{a,II}$ gemessen.

Diese Betrachtungen sind leicht auf andere Dissoziationstypen, wie z. B. die der dreibasischen, auszudehnen. Wir haben bei der Beurteilung der Festigkeit der Wasserstoffbindung, wie sie durch die Dissoziationskonstante ausgedrückt wird, immer mit einem statistischen Faktor zu rechnen, dessen Wert aus dem Dissoziationsschema zu berechnen ist, und z. B. für die folgenden Arten der Dissoziation den unten angeführten Wert besitzt:

Tabelle 13.

Dissoziationstypus	Statistischer Faktor
1. $EH \longrightarrow E^- + H^+$	1
2. $TH_2 \longrightarrow TH^- + H^+$	$^1/_2$
3. $TH^- \longrightarrow T^{--} + H^+$	2
4. $PH_3 \longrightarrow PH_2^- + H^+$	$^1/_3$
5. $PH_2^- \longrightarrow PH^{--} + H^+$	1
6. $PH^{--} \longrightarrow P^{---} + H^+$	3

Es ist aber nicht zu leugnen, dass gewisse hier gemachte Voraussetzungen einigermassen zweifelhaft sind. Besonders ist zu betonen, dass die Wahrscheinlichkeit eines zweiwertigen Anions sich mit Wasserstoffionen zu vereinigen, im Vergleich mit einem zweiwertigen von gleicher Festigkeit der Wasserstoffionenbindung nicht notwendigerweise immer doppelt so gross zu sein braucht, indem hier auch die Grösse und Struktur des Moleküls einen Einfluss ausüben konnte. Wir glauben jedoch, dass die gemachte Annahme in den häufigsten Fällen zutreffen wird.

Wenn wir nun zur Betrachtung der Katalyse zurückkehren, so ist es klar, dass wir die einfache Relation, die bei den einbasischen Säuren gefunden wurde, nur dann auch für mehrbasische Säuren erfüllt erwarten müssen, wenn statt der gewöhnlichen Dissoziationskonstante, die mit den obigen statistischen Faktoren multiplizierten eingeführt werden.

Die in den Tabellen 14 und 15 verzeichneten Daten zeigen, dass dieser Schluss ein vollkommen berechtigter ist.

Tabelle 14.

Zusammenhang zwischen Dissoziationskonstante und Katalysenkonstante der ersten Dissoziationsstufe mehrbasischer Säuren.

	K_a, I	n	k_1	$k_1 (n K_a, \mathrm{I})^{0.83}$
Bernsteinsäure	$6.5 \cdot 10^{-5}$	1/2	0.320	$6.0 \cdot 10^{-5}$
Apfelsäure	$4.0 \cdot 10^{-4}$	1/2	0.0765	$6.4 \cdot 10^{-5}$
Weinsäure	$9.7 \cdot 10^{-4}$	1/2	0.0363	$6.3 \cdot 10^{-5}$
Phthalsäure	$1.2 \cdot 10^{-3}$	1/2	0.029	$6.2 \cdot 10^{-5}$
Phosphorsäure	$8.9 \cdot 10^{-3}$	1/3	0.0079	$6.3 \cdot 10^{-5}$
			Mittelwert:	$6.2 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 15.

Zusammenhang zwischen Dissoziationskonstante und Katalysenkonstante der zweiten Dissoziationsstufe mehrbasischer Säuren.

	K_a, II	n	k_2	$k_2 (n K_a, \mathrm{II})^{0.83}$
Phosphorsäure	$4.9 \cdot 10^{-8}$	1	86	$7.2 \cdot 10^{-5}$
Bernsteinsäure	$2.1 \cdot 10^{-6}$	2	1.8	$6.2 \cdot 10^{-5}$
Apfelsäure	$6.9 \cdot 10^{-6}$	2	0.72	$6.8 \cdot 10^{-5}$
Weinsäure	$3.7 \cdot 10^{-5}$	2	0.165	$6.2 \cdot 10^{-5}$
Oxalsäure	$4.5 \cdot 10^{-5}$	2	0.104	$4.8 \cdot 10^{-5}$
			Mittelwert:	$6.2 \cdot 10^{-5}$

Diese Zahlen erweisen deutlich, dass die bei der Katalyse der einbasischen Säuren aufgestellte Formel:

$$k_1 K_a^{0.83} = 6.2 \cdot 10^{-5} \qquad (15)$$

auch im Falle der zweibasischen, und zwar sowohl für die erste wie die zweite Dissoziationsstufe, sich gut bewährt, wenn die mit Hilfe des statistischen Faktors korrigierten Dissoziationskonstanten eingeführt werden.

Der Anschluss aller mit Säureionen erhaltenen Versuchsdaten an die Formel (15) ist in Fig. 2 graphisch dargestellt. Als Abszisse ist hier der Logarithmus der statistisch-korrigierten Dissoziationskonstante und als Ordinate der Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante k_1

und k_2 genommen. Die aufgezogene Gerade entspricht Formel (15), und es ist ersichtlich, wie dicht die gefundenen Punkte sich an diese Gerade anschliessen.

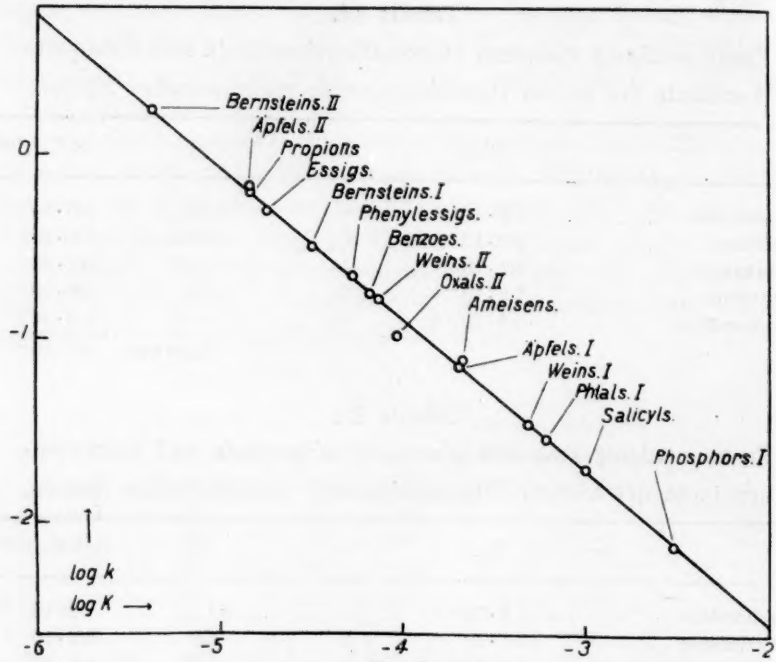


Fig. 2.

9. Katalyse durch Ionen von nicht-symmetrischen zweibasischen Säuren.

Es ist leicht ersichtlich, aus der obigen Ableitung des Wertes des statistischen Faktors der zweibasischen Säuren, dass diese Ableitung nur für symmetrische Säuren gelten kann. Wenn die Wasserstoffionen verschieden gebunden sind, wie z. B. in der Apfelsäure, hat die Säure je eine Dissoziationskonstante für die beiden Anionen, die bei der Dissoziation gebildet werden können, indem die Säure folgendermassen zerfallen kann:

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} COO^- \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array} + H^+$$

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} COOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COO^- \end{array} + H^+.$$

Mehr allgemein sind die beiden Dissoziationsmöglichkeiten durch die Schemata:

$$AH_2 \longrightarrow A'H^- + H^+$$
$$AH_2 \longrightarrow A''H^- + H^+$$

illustriert, wo die beiden Ionen $A'H^-$ und $A''H^-$ isomer sind und in allen Lösungen in sehr nahe demselben Verhältnis vorhanden sein müssen.

Die beiden Dissoziationskonstanten sind gegeben durch:

$$\frac{a_{A'H^-}\, a_{H^+}}{a_{AH_2}} = K', \qquad \frac{a_{A''H^-}\, a_{H^+}}{a_{AH_2}} = K'' \tag{28}$$

und die Summe derselben ist der gewöhnlichen „totalen" Dissoziationskonstante gleich:

$$K' + K'' = K = \frac{(a_{A'H^-} + a_{A''H^-})\, a_{H^+}}{a_{AH_2}}. \tag{29}$$

Wenn das Konzentrationsverhältnis der Ionen $A'H^-$ und $A''H^-$ gleich $\frac{x}{1-x}$ ist, gilt ferner:

$$\left.\begin{aligned} K' &= xK \\ K'' &= (1-x)K \end{aligned}\right\} \tag{30}$$

während die Katalysenkonstanten folgendermassen zusammengeknüpft sind:

$$k_1 = xk_1' + (1-x)k_1'' \tag{31}$$

wo k_1 die „totale", k_1' und k_1'' die auf jede der beiden Anionenarten bezogene Katalysenkonstante bedeuten. Für diese beiden letzteren gilt die Formel (15)

$$k_1' K'^{0{\cdot}83} = k_1'' K''^{0{\cdot}83} = 6{\cdot}2 \cdot 10^{-5} = G. \tag{32}$$

Aus diesen Gleichungen ergibt sich:

$$k_1 = \frac{G}{K^{0{\cdot}83}} (x^{0{\cdot}17} + (1-x)^{0{\cdot}17}).$$

Ferner setzen wir:

$$k_1 = \frac{G}{(nK)^{0{\cdot}83}} \tag{33}$$

wodurch n, der statistische Faktor, durch den Ausdruck:

$$n^{0.83} = \frac{1}{x^{0.17} + (1-x)^{0.17}}$$

oder:

$$n^{-0.83} = x^{0.17} + (1-x)^{0.17} \tag{34}$$

gegeben wird.

Der Wert von n als eine Funktion von x nach dieser Formel berechnet, ist in Tabelle 16 zusammengestellt:

Tabelle 16.

x	n
0	1
0·01	0·63
0·1	0·54
0·5	0·5

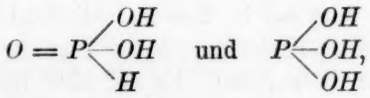
Die Bedeutung dieser Berechnung ist folgende. Da n empirisch bestimmbar ist, nämlich als statistischer Faktor in Gleichung (33), ist auch x nach Formel (34) zu berechnen. Es ist also mit Hilfe der Nitramidkatalyse möglich, das Verhältnis der Konzentrationen der beiden isomeren Anionen einer nicht-symmetrischen zweibasischen Säure, oder mit anderen Worten die beiden Dissoziationskonstanten der unsymmetrischen Dissoziationen zu bestimmen. Die Zahlenwerte der Tabelle zeigen aber, dass n wenig empfindlich ist gegen Änderungen in x. Während $x = 0{\cdot}5$, das heisst verschwindend geringe Unsymmetrie, wie schon im vorigen Kapitel berechnet, dem statistischen Faktor $n = 0{\cdot}5$ entspricht, wird diese Zahl nur zu 0·54 verändert für $x = 0{\cdot}1$, das heisst, wenn die eine Dissoziationskonstante 9 mal grösser ist als die andere. Dass der in Tabelle 14 für Apfelsäure angegebene Wert $n = {}^1/_2$, der natürlich dem unsymmetrisch gebauten Apfelsäuremolekül theoretisch nicht entsprechen kann, dennoch gute Übereinstimmung gibt, ist aus dieser Unempfindlichkeit erklärlich. So lange die Messgenauigkeit der Nitramidkatalyse nicht wesentlich gesteigert worden ist, sowie auch unsere Kenntnis zu den Dissoziationskonstanten der Säuren, lässt sich nur schliessen, dass die Säure nicht sehr stark unsymmetrisch in bezug auf ihre Dissoziationsverhältnisse sein kann, eine Schlussfolgerung, die auch aus konstitutiven Betrachtungen gezogen worden ist[1]).

[1]) Vgl. Bjerrum, Zeitschr. f. physik. Chemie **106**, 219 (1923).

10. Die Bedeutung des statistischen Faktors zur Konstitutionsbestimmung.

Dass wir im Fall der ersten Dissoziation der Weinsäure mit dem statistischen Faktor $n = 1/2$ und der der Phosphorsäure mit $n = 1/3$ zu rechnen haben, ist aus dem bekannten Verhalten dieser Säuren als zweibasisch bzw. dreibasisch unmittelbar ersichtlich. In anderen Fällen konnte wegen ungenügender Kenntnis der Konstitution der Säure ein entsprechender Schluss nicht gezogen werden, und es würde dann möglich sein, umgekehrt aus dem durch die Nitramidkatalyse experimentell bestimmten n-Wert Auskünfte über die Konstitution der Sänre zu bekommen.

So sind ja bekanntlich für die phosphorige Säure zwei Strukturformeln möglich:



von welchen erstere die zweibasische Natur der Säure erklären sollte, während die zweite mit anderen chemischen Verhältnissen in bessere Übereinstimmung gebracht werden kann.

Die zweibasische Natur der phosphorigen Säure braucht nun gar nicht zu bedeuten, dass ein Wasserstoffion in der nicht-dissoziierten Säure anders gebunden ist als die anderen. Die Abgabe der Wasserstoffionen geschieht ja stufenweise, ist also ein ganz verschiedener Vorgang für die drei Atome:

$$H_3PO_3 \longrightarrow H_2PO_3^- + H^+$$
$$H_2PO_3^- \longrightarrow HPO_3^{--} + H^+$$
$$HPO_3^{--} \longrightarrow PO_3^{---} + H^+$$

und der dritte dieser Vorgänge verläuft naturgemäss schwieriger als die beiden ersteren wegen der elektrostatischen Kräfte, die hier das Wasserstoffion besonders stark zurückhalten. Es wäre mit anderen Worten sehr wohl möglich, dass das „dritte" Wasserstoffatom nur dann eine Sonderstellung einnimmt, wenn die beiden anderen das Molekül der Säure schon verlassen haben, während es, so lange alle drei noch gebunden sind, in keiner Weise von den anderen zu unterscheiden wäre. Dass die phosphorige Säure sich zweibasisch verhält, ist also kein starkes Argument für die erste der oben angeführten Strukturformeln.

Durch die Bestimmung des statistischen Faktors in der Nitramidkatalyse lässt sich aber diese Frage — wie ähnliche Konstitutions-

fragen — entscheiden. In Übereinstimmung mit Tabelle 13 hat nämlich der statistische Faktor folgenden Wert:

	Erste Dissoziationsstufe	Zweite Dissoziationsstufe
Zweibasische Säuren . .	1/2	2
Dreibasische Säuren . .	1/3	1

hängt also in sehr verschiedener Weise von der Basizität ab, so dass es deutlich erscheint, dass eine experimentelle Entscheidung in der angegebenen Weise ausgeführt werden kann.

Diese Methode ist natürlich von der Gültigkeit der Grundformel für die katalytische Wirkung in dem zu entscheidenden Falle bedingt. Wir wollen in einem späteren Kapitel die Grenzen der Anwendbarkeit dieser Formel näher betrachten. Es sei hier nur erwähnt, dass es wahrscheinlich ist, dass die Formel innerhalb eines weiten Gebietes für Sauerstoffsäuren gültig ist, dass sie aber nicht allgemeine Gültigkeit besitzt, z. B. wahrscheinlich nicht gilt, wenn wir die Katalyse der nicht geladenen Basenmoleküle wie Pyridin usw. oder der positiv geladenen Hydroxoionen, die bei der Dissoziation der mehrwertigen Metallhydrationen entstehen, betrachten. Es ist eine Aufgabe hoher Bedeutung für jede Gruppe von Katalysatoren, die Abhängigkeit der katalytischen Wirkung von der Dissoziationskonstante der Wasserstoffionenabspaltung genau zu studieren. Es würden sich dadurch, und vielleicht in besonderem Masse für die letzterwähnten Gruppen von positiv geladenen Ionenkatalysatoren, wichtige Ergebnisse gewinnen lassen.

11. Katalyse durch Pseudosäuren und Pseudobasen.

Ohne vorläufig auf eine präzise Definition der Begriffe der Pseudosäuren und -basen einzugehen, wollen wir zunächst ein solches Beispiel betrachten, dem unzweifelhaft die Eigenschaften zukommen, die zuerst von Hantzsch[1]) als charakteristisch für Pseudosäuren erkannt wurden.

Eine solche Verbindung ist die Kohlensäure. Neben dem Dissoziationsgleichgewicht:

$$H_2CO_3 \rightarrow HCO_3^- + H^+,$$

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 577 (1899).

das unmessbar schnell verläuft, haben wir hier auch ein Hydrationsgleichgewicht:

$$H_2CO_3 \rightarrow CO_2 + H_2O,$$

das messbare Zeit zur Einstellung beansprucht[1]). Demgemäss haben wir die beiden Dissoziationskonstanten:

$$\frac{a_{H^+} a_{HCO_3^-}}{a_{H_2CO_3}} = K'$$

und

$$\frac{a_{H^+} a_{HCO_3^-}}{a_{H_2CO_3} + a_{CO_2}} = K'',$$

von denen K' als die wahre, K'' als die scheinbare Dissoziationskonstante bezeichnet werden kann. K' entzieht sich einer Bestimmung mittels der gewöhnlichen Methoden. Die in der Literatur angegebene Dissoziationskonstante: $3 \cdot 10^{-7}$ bezieht sich auf K''.

Besondere Methoden haben neulich zur Annahme geführt, dass Kohlendioxyd in wässeriger Lösung nur um etwa $^1/_2$ % hydratiert sei, wonach für K' der Wert etwa $2 \cdot 10^{-4}$ sich ergibt.

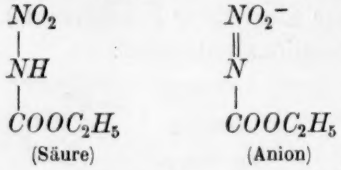
Es ist nun einleuchtend, dass die Dissoziationskonstante, die sich aus der Nitramidkatalyse mittels Formel (15) berechnen lässt, die wahre Konstante K' und nicht die scheinbare K'' sein muss. Die Katalyse ist nämlich, wie oben berührt und in Kapitel 14 näher betrachtet werden soll, mit den Geschwindigkeiten der elektrolytischen Dissoziations- und Assoziationsvorgänge verknüpft, deren Verhältnisse in der wahren Dissoziationskonstante ihren Ausdruck haben, und es muss somit ganz belanglos sein, zu welchem Betrag eine anderwärtige langsame Umwandlung oder Rückbildung der undissoziierten Säure stattfindet.

Es eröffnet sich somit die Möglichkeit mit Hilfe der Nitramidkatalyse die wahre Dissoziationskonstante der Kohlensäure und allgemein die wahre Dissoziationskonstante der Pseudosäuren zu ermitteln. Das Vorhandensein einer Pseudosäure der hier besprochenen Art wird sich in der Nitramidkatalyse dadurch anzeigen, dass eine geringere Katalysenkonstante der Ionen als nach der z. B. durch Leitfähigkeit oder Wasserstoffpotentialmessungen bestimmten Dissoziationskonstanten zu erwarten wäre.

Versuche über die Katalyse der Kohlensäureionen haben wir vorläufig nicht ausgeführt, weil der Druck der Kohlendioxyde, durch welchen die Lösung genügend sauer erhalten werden soll, in dem benutzten Apparat nicht konstant erhalten werden konnte. Es wird

[1]) Mc. Bain, Journ. Chem. Soc. **101**, 814 (1912); Faurholt, Zeitschr. f. anorg. und allgem. Chemie **120**, 85 (1921).

möglich sein bei einer anderen Messungsmethode. Wir haben aber Versuche mit Nitrourethan angestellt, wo die Konstitution der freien Säure und des Anions durch folgende Formeln[1]) zu unterscheiden sind:



(Säure) (Anion)

Die Versuche, die mit einer Lösung von 0·01 norm. Nitrourethan und 0·09 norm. Kaliumsalz des Nitrourethans ausgeführt wurden, ergaben die Katalysenkonstante $k_1 = 0{\cdot}0066$. Für die Dissoziationskonstante liegt der Wert $K'' = 4{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$ vor[2]) und daraus ergibt sich:

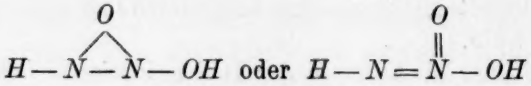
$$k_1 K''^{0{\cdot}83} = 1{\cdot}08 \cdot 10^{-5}.$$

Dieser Wert ist etwa 6mal kleiner als der Wert nach Formel (15) und die wahre Stärke der Säure somit etwa 8 mal grösser als die scheinbare.

Als ein anderes Beispiel sei erwähnt die katalytische Wirkung, die die Ionen des Nitramids auf seine Zersetzung ausüben. Über die diesbezüglichen Versuche soll in einer späteren Arbeit berichtet werden. Hier soll nur erwähnt werden, dass das Nitramidion $HN_2O_2^-$ wie andere Anionen schwacher Säuren die Zersetzung des undissoziierten Nitramids beschleunigt, und dass für die entsprechende Katalysenkonstante der Wert 0·31 gefunden wurde. Setzen wir $K'' = 10^{-7}$, was annähernd den Wert der Dissoziationskonstante des Nitramids angibt[3]), wird

$$k_1 K''^{0{\cdot}83} = 4{\cdot}8 \cdot 10^{-7},$$

d. h. 130mal kleiner als nach Formel (15). Nach dieser Formel berechnet, sollte also die wahre Stärke des Nitramids als Säure etwa 350mal grösser sein als die scheinbare. Wir müssen jedoch anführen, dass die Anwendbarkeit der Formel (15) im vorliegenden Falle nicht bewiesen ist, wenn auch die wahrscheinlichste Konstitution[4]) der Verbindung:



dafür spricht, dass wir mit einer Sauerstoffsäure zu tun haben.

[1]) Thiele und Lachmann, Lieb. Ann. **288**, 268 (1895).
[2]) Baur, Zeitschr. f. physik. Chemie **23**, 409 (1897).
[3]) Vgl. S. 186.
[4]) Thiele, Lieb. Ann. **296**, 100 (1897).

Der Begriff der Pseudosäure, der in diesen Beispielen benutzt worden ist, gehört zu der einfachen Kategorie, wo Gleichgewicht zwischen einer „sauren“ und einer „nicht-sauren“ Molekülform sich einstellt, deren erstere wiederum mit seinen Ionen in Dissoziationsgleichgewicht steht. Die verschiedenen Gleichgewichte können mit oder ohne Beteiligung des Lösungsmittels sich einstellen, und das doppelte Gleichgewicht konnte durch das Schema:

$$\begin{array}{l} A'H \rightleftarrows A' + H^+ \\ \downarrow\uparrow \\ A''H, \end{array} \qquad \text{(I)}$$

wo $A'H$ die saure und $A''H$ die nichtsaure Form der Pseudosäure bedeuten, dargestellt werden. Weil gleichzeitig das Gleichgewicht

$$A''H \rightleftarrows A' + H^+$$

besteht, gehört der Pseudoform jedes der den gewöhnlichen Säuren charakteristischen Merkmale[1]). Ihre „nichtsaure“ Natur hängt aber mit der geringeren Geschwindigkeit, mit welcher ein solches Gleichgewicht sich einstellt, zusammen. Vielleicht lässt sich die nichtsaure Natur der Verbindung $A''H$ am besten dadurch definieren, dass wir ihr die Eigenschaft absprechen, durch unmittelbare Reaktion in Ionen zu zerfallen oder aus Ionen durch unmittelbare Additionsreaktion zu entstehen. Diese Definition ist offenbar kinetischer Art, was der wahren Natur der Pseudoeigenschaften entspricht.

In ähnlicher Weise wäre eine Pseudobase ein Stoff, der einer Wasserstoffionenaddition nicht unmittelbar fähig sei, mit einer wahren Base aber in teilweise Umwandlungsgleichgewicht eintreten kann. Beispielweise konnte, wie folgendes Schema veranschaulicht:

$$\begin{array}{l} NH_3 + H^+ \rightleftarrows NH_4^+ \\ \uparrow\downarrow \\ NH_4OH \end{array}$$

Ammoniak als wahre Base und Ammoniumhydroxyd als Pseudobase aufgefasst werden, was der Annahme entsprechen würde, dass NH_4OH nicht unmittelbar Wasserstoffionen zu addieren vermöchte. Oder allgemein konnte man durch das Schema

$$\begin{array}{l} A' + H^+ \rightleftarrows A'H^+ \\ \downarrow\uparrow \\ A'' \end{array} \qquad \text{(II)}$$

die Natur von A' als wahre und von A'' als Pseudobase darstellen.

[1]) Kauffmann, Zeitschr. f. physik. Chemie **47**, 618 (1904).

In dem dreiseitigen Gleichgewicht:

$$\begin{array}{ccc} A'H & \rightleftarrows & A' + H^+ \\ \uparrow\downarrow & & \uparrow\downarrow \\ A''H & & A'' + H^+ \end{array} \qquad \text{(III)}$$

würde man dementsprechend $A''H$ als Pseudoform der Säure $A'H$ und A'' als Pseudoform der Base A' betrachten müssen, wobei die Möglichkeit eines direkten Übergangs zwischen $A''H$ und A'' ausgeschlossen sein sollte.

Wenn wir die letzte Voraussetzung aufgeben wollen, würde das dreiseitige Gleichgewicht in ein vierseitiges verwandelt werden. $A''H$ und A'' würden dann wahren sauren bzw. basischen Charakter besitzen. Folgendes Schema gibt eine Darstellung von diesem Fall:

$$\begin{array}{ccc} A'H & \rightleftarrows & A' + H^+ \\ \uparrow\downarrow & & \downarrow\uparrow \\ A''H & \rightleftarrows & A'' + H^+ \end{array} \qquad \text{(IV)}$$

und, wenn wir auch hier an den Bezeichnungen: Pseudosäure und Pseudobase festhalten wollen, was natürlich wäre, da der Unterschied zwischen diesem Schema und dem vorigen nur quantitativer Art ist, ergibt sich daraus eine Erweiterung dieser Begriffe, während natürlich gleichzeitig eine Abschwächung der bisher als charakteristisch angesehenen Eigenschaften dieser Verbindungen eintritt.

Wir wollen die Bedeutung dieser Fälle für die Nitramidkatalyse — oder umgekehrt, die Möglichkeit, durch Anwendung der Nitramidkatalyse solche Fälle aufklären zu können kurz besprechen. Für den ersten Fall der einfachen Pseudosäure, die durch Schema (I) gegeben ist, ist es schon gezeigt, dass die Nitramidkatalyse die wahre Dissoziationskonstante

$$\frac{[A'][H^+]}{[A'H]} = K' \qquad (35)$$

und somit auch die Gleichgewichtkonstante

$$\frac{[A'H]}{[A''H]} = \frac{x}{1-x} \qquad (36)$$

ergibt. Da die scheinbare Dissoziationskonstante K'' mit der wahren durch die Beziehung:

$$K' = \frac{K''}{x} \qquad (37)$$

zusammengeknüpft ist, kann die allgemeine Katalysengleichung mit Hilfe von (15) folgendermassen geschrieben werden:

$$k_1 K''^{0{\cdot}83} = G x^{0{\cdot}83}, \qquad (38)$$

wo G die Konstante der Gleichung (15) ist.

Im zweiten Fall, wo wir mit einer einfachen Pseudobase mit dem Gleichgewichtschema:

$$\begin{array}{ccc} A'H & \rightleftarrows & A' + H^+ \\ & & \downarrow\uparrow \\ & & A'' \end{array} \qquad \text{(II)}$$

zu tun haben, setzen wir wiederum das konstante Verhältnis $\frac{[A']}{[A'']} = \frac{x}{1-x}$. Der Zusammenhang zwischen der wahren Dissoziationskonstante K' der Säure $A'H$ und der scheinbaren ist hier durch

$$K' = K''x \qquad (39)$$

gegeben. Da ferner die wahre Konzentration des Katalysators den Bruchteil x der scheinbaren ausmacht, ist der wahre Katalysenfaktor durch die Gleichung:

$$k_w = \frac{k_1}{x} \qquad (40)$$

ausgedrückt. Formel (15) muss daher in diesem Falle auf die folgende geändert werden:

$$k_1 K''^{0.83} = G x^{0.17}. \qquad (41)$$

Die Zahlen der Tabelle 17 zeigen wie die Pseudonatur der Säuren und Basen nach der hier abgeleiteten Formel (38) und (41) die Katalyse beeinflusst:

Tabelle 17.

x	$x^{0.83}$	$x^{0.17}$
1	1	1
0·1	0·15	0·69
0·01	0·022	0·44
0·001	0·0032	0·31

Es ist hieraus ersichtlich, dass die Pseudonatur der Base von weit kleinerem Einfluss als die der Säure ist. Z. B. bei $x = 0{\cdot}01$, d. h. wenn die Menge der wahren Säure oder Base nur 1% der totalen beträgt, wird die Katalyse im Falle der Säure auf 2·2% der theoretischen herabgesetzt, während im Falle der Base die Katalyse nur auf 44% des theoretischen Wertes reduziert wird. Wir haben also in der Nitramidkatalyse ein für die Pseudonatur der Säuren viel empfindlicheres Mass als im Fall der Basen.

Im dritten Fall, wo in Übereinstimmung mit Schema (III) das Gleichgewicht sowohl pseudosauer wie pseudobasisch ist, ist die Geschwindigkeitsgleichung auch leicht zu berechnen, indem wir

$$\frac{[A'H]}{[A''H]} = \frac{x}{1-x} \tag{42}$$

und

$$\frac{[A']}{[A'']} = \frac{y}{1-y} \tag{43}$$

einführen. Wir bekommen dann

$$K' = K'' \frac{y}{x} \tag{44}$$

und

$$k_w = \frac{k_1}{y} \tag{45}$$

und somit durch Einsetzen in (15):

$$k_1 K''^{0.83} = G x^{0.83} y^{0.17}. \tag{46}$$

Nur der Faktor zu G, nicht aber x und y für sich ist somit in diesem Falle aus den Katalysenmessungen zu berechnen.

Wenn wir uns nun schliesslich zu dem vierten Fall des Pseudo-Gleichgewichts wenden, wo diese Bezeichnung in erweiterter Bedeutung genommen wird, und wo, wie Schema (IV), dass hier wiedergegeben wird:

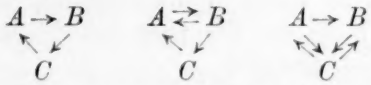
$$\begin{array}{ccc} A'H & \underset{g_1}{\overset{h_1}{\rightleftarrows}} & A' + H^+ \\ {\scriptstyle h_4}\uparrow\downarrow{\scriptstyle g_4} & & {\scriptstyle g_2}\uparrow\downarrow{\scriptstyle h_2} \\ A''H & \underset{h_3}{\overset{g_3}{\rightleftarrows}} & A'' + H^+ \end{array} \tag{IV}$$

andeutet, auch die „Pseudoformen" $A''H$ und A'' saure bzw. basische Eigenschaften besitzen, so finden wir ein ganz neues Moment eingeführt. Um dieses klar zu machen, wollen wir die Bezeichnungen h und g für die Geschwindigkeiten in entgegengesetzten Richtungen und ferner die Indizes [1], [2], [3] und [4] für die 4 verschiedenen Übergänge, wie aus dem Schema ersichtlich, einführen. In dem einfachen Säure-Basengleichgewicht, das dem Übergang [1] entspricht, muss notwendigerweise $h_1 = g_1$ sein und in dem dreiseitigen Gleichgewicht des Schemas (III) haben wir ebenfalls $h_2 = g_2$, $h_3 = g_3$ und $h_4 = g_4$. Die Bedeutung der Dissoziationskonstante für die Nitramidkatalyse muss gerade in diesem Verhalten erblickt werden, indem nur dann zwischen Dissoziationskonstante und Geschwindigkeitskonstante der elektrolytischen Dissoziation und Assoziation — welch letztere wiederum mit der Katalyse sicher in engster Beziehung steht — ein einfacher Zusammenhang erwartet werden kann. Im Falle (IV) aber ist diese Gleichheit der entgegengesetzten Reaktionen nicht mehr thermodynamisch notwendig. Wir können vielmehr aus dem Bestehen des Gleichgewichts nur schliessen, dass:

$$h_1 - g_1 = h_2 - g_2 = h_3 - g_3 = h_4 - g_4 \tag{47}$$

— wodurch angegeben wird, dass die Konzentrationen der vier in Rede stehenden Systeme in dem Gleichgewicht unverändert bleiben — nicht aber, dass diese Differenzen wie in den vorigen Fällen den Nullwert annehmen müssen. In diesem Falle konnte man daher nicht unmittelbar schliessen, dass die Dissoziationskonstante, die sich aus der Konzentration von $A'H$, A' und H^+ berechnen liess, in einer gesetzmässigen Beziehung zu den Geschwindigkeiten h_1 und g_1 stehen müsste, was als Voraussetzung für die einfachen katalytischen Gesetze angenommen werden muss.

Die Frage, ob die Geschwindigkeiten h_1 und g_1, h_2 und g_2 usw. gleich sind oder nicht, wird nun aber nicht durch die thermodynamische Möglichkeit ihrer Verschiedenheit allein entschieden. Allgemeiner lässt sich das Problem dahin formulieren, ob zirkulare Gleichgewichte wie die folgenden möglich sind:



d. h. ob in einem in Gleichgewicht befindlichen System einseitige Vorgänge als Glied der Gleichgewichtserhaltung auftreten können. In einer eingehenden Untersuchung von solchen „stationären Umwandlungen" hat Wegscheider[1]) gezeigt, dass Widersprüche mit der Thermodynamik auftreten können, wenn die Geschwindigkeiten unabhängig voneinander gewählt werden. Von G. Piazza[2]) ist kürzlich die Existenz des dritten der obigen Fälle als Erklärung gewisser kinetischer Messungen in Anschluss an die von Baur und Orthner[3]) entwickelten Anschauungen von der nicht kinetischen Natur der Gleichgewichtserscheinungen herangezogen worden. Wir erachten eine solche Deutung als nicht wahrscheinlich. Wir sind vielmehr geneigt, die Existenz der einseitigen Vorgänge bei eingetretenem Gleichgewicht, die wie erwähnt an sich thermodynamisch möglich sind, doch aus thermodynamischen Analogiegründen zu verneinen, und allgemein in obigem Beispiel $h_1 = g_1$, $h_2 = g_2$ usw. zu setzen. Nur eine solche Auffassung ist nämlich mit der Unmöglichkeit einer Gleichgewichtsverschiebung durch Zusatz von geringen Mengen von Katalysatoren vereinbar.

Demzufolge waren bei zirkularen Gleichgewichten alle Einzelvorgänge völlig umkehrbar. Für das obige Beispiel würde das bedeuten, dass die Dissoziationskonstanten ihre katalytische Bedeutung beibehalten

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 257 (1902).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 213 (1919).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, 75 (1916).

würden, und dass ein der Gleichung (46) entsprechender Ausdruck auch für diesen Fall entwickelt werden konnte. Wenn mit k' und K', k'' und K'', die den Basen A' und A'' gehörigen wahren Katalysenkonstanten und Dissoziationskonstanten bezeichnet werden und ferner x und y mit derselben Bedeutung wie oben angewandt werden, ergibt sich wie leicht ersichtlich:

$$k_1 = y k' + (1 - y) k'' \tag{48}$$

$$K' = K \frac{y}{x} \tag{49}$$

$$K'' = K \frac{1 - y}{1 - x} \tag{50}$$

$$k' K'^{0.83} = k'' K''^{0.83} = G \tag{51}$$

und somit $$k_1 K^{0.83} = G [x^{0.83} y^{0.17} + (1 - x)^{0.83} (1 - y)^{0.17}] \tag{52}$$

eine Gleichung, die für $x = y$ in (15) übergeht, und übrigens die Berechnung des innerhalb der Klammer befindlichen Ausdrucks, nicht aber x und y für sich gestattet.

Wir haben eine ausführliche Darlegung der hier geschilderten Verhältnisse deswegen für notwendig erachtet, weil die Existenz solcher Gleichgewichte von partieller Pseudonatur als eine häufig eintretende Erscheinung angesehen werden muss. Z. B. haben wir in wässeriger Lösung immer die Möglichkeit von Hydrations- und Anhydrationserscheinungen, deren Behandlung prinzipiell nach den oben entwickelten Prinzipien geschehen muss. Dass immerhin — wie es durch die oben mitgeteilten experimentellen Ergebnisse bewiesen worden ist — die einfache Formel (15) von einer so ausgedehnten Anwendbarkeit erscheint, erlaubt uns zu schliessen, dass die Verhältnisse doch einfacher sind, oder sein können, als im voraus erwartet werden kann, eine Erkenntnis, die tatsächlich zur Beleuchtung derartiger Hydrations- und ähnlicher Gleichgewichte in Lösung wird beitragen können.

12. Katalyse von ungeladenen und positiv geladenen Basenmolekülen.

Schon in der Einleitung wurde erwähnt, dass die Nitramidkatalyse eine Katalyse durch Basen, d. h. durch hydriophile Stoffe war. Von solchen Stoffen haben wir bisher vorzüglich die Anionen der schwachen Säuren betrachtet. Es soll in diesem Kapitel kurz über einige orientierende Versuche berichtet werden, die mit ungeladenen Basen wie Anilin und positiven hydriophilen Ionen, wie den Hydroxoionen angestellt worden sind.

Tabelle 18.
Katalyse durch Anilin.

C_{An}	C_{AnHCl}	C_{NaCl}	c_{An}	$k \cdot 10^5$	$(k - k_0) \cdot 10^5$	k_1
0·00402	0·0121	0·0041	0·00403	254	216	0·536
0·00402	0·0121	0·088	0·00403	254	216	0·536
0·00644	0·0097	0·0064	0·00644	383	345	0·536
0·00644	0·0097	0·090	0·00644	385	347	0·539
0·00805	0·00805	0·008	0·00805	473	439	0·545
0·00805	0·0027	0·0134	0·00805	455	417	0·518
0·0107	0·0054	0·0107	0·0107	599	561	0·525
0·0107	0·0054	0·095	0·0107	588	550	0·514

Mittelwert: $k_1 = 0{\cdot}531$.

Die in der letzten Kolonne verzeichneten Werte von k_1, die gut konstant sind, erweisen, dass die Katalyse hier der Konzentration des freien Anilins sehr nahe proportional ist. Dies entspricht dem hydriophilen Charakter dieser Substanz, wie das Schema der sauren Dissoziation des Hydroanilinanions:

$$AnH^+ \rightarrow An + H^+$$

im voraus vermuten liess. Die früher erwähnte und erklärte Unempfindlichkeit Salzzusätzen gegenüber geht auch deutlich aus der Tabelle hervor.

Als Dissoziationskonstante des Hydroanilinions: AnH^+ ist der Wert $2{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$ angenommen, der sich aus den Messungen von H. Lundén [1]) in Verbindung mit dem Wert der Dissoziationskonstante des Wassers $0{\cdot}6 \cdot 10^{-14}$ ergibt. Dieser Wert ist von der Dissoziationskonstante der Essigsäure nur wenig verschieden und es ist sehr bemerkenswert, dass auch die Katalysenkonstanten 0·531 und 0·504, die für Anilin bzw. Acetation gelten, sehr nahe identisch sind. Man konnte demnach vermuten, dass die für die Säureanionen gültige Beziehung (15) auch für die Katalyse der Neutralbasen wiedergefunden werden sollte. Es scheint doch nach den wenigen Versuchen, die wir mit drei anderen Stickstoffbasen ausgeführt haben, nicht genau zuzutreffen, denn die Geschwindigkeiten sind hier 2 bis 3 mal so gross wie die nach dieser Formel berechneten. Die Ergebnisse der vier Versuchsreihen sind in Tabelle 19 zusammengestellt.

Es ist natürlich notwendig eine viel grössere Anzahl von Messungen anzuführen, bevor sichere Schlüsse über den Zusammenhang der K_a und k_1-Werte in diesem Gebiete gezogen werden können.

[1]) Journ. Chim. Phys. **5**, 145 (1907).

Tabelle 19.

	k_a	k_1
Anilin	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	0·531
Chinolin	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$	1·9
Dimethylanilin . .	$6{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$	2·7
Pyridin	$4{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$	4·6

Ein sehr interessantes und aussichtsvolles Gebiet haben wir in der durch Lösungen von mehrwertigen Metallsalzen hervorgerufenen Katalyse gefunden. Auch hier liegen aber nur wenige orientierende Messungen vor. Die meisten dieser wurden mit Metallammoniaksalzen ausgeführt, deren bekannte Konstitution und einfaches Verhalten in Lösung sie ganz besonders für das Studium der einschlägigen Erscheinung geeignet machen.

Betrachten wir eine Aquoverbindung wie Aquopentamminkobaltichlorid, so geht diese, wie es aus den grundlegenden Arbeiten von Werner und Pfeiffer bekannt ist, in wässeriger Lösung teilweise in eine Hydroxoverbindung, unter Entbindung eines Wasserstoffions über. Die Reaktion lässt sich am besten als ein Säure-Basengleichgewicht auffassen:

$$\left[Co\begin{matrix}H_2O\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]^{+++} \rightleftarrows \left[Co\begin{matrix}OH\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]^{++} + H^+$$

die mit der Dissoziation der Essigsäure oder des Ammoniumions analog ist. Das Aquopentamminion ist in diesem Gleichgewicht die Säure, das Hydroxoion die Base. Es zeigt sich in Übereinstimmung hiermit, dass die durch eine Aquopentamminsalzlösung hervorgerufene Nitramidkatalyse der Konzentration des Hydroxoions proportional ist.

Um die Grösse des Katalysenfaktors berechnen zu können, ist Kenntnis der Dissoziationskonstante des Aquopentamminions notwendig. Die Methode, die Wasserstoffionen elektrometrisch mit der Platin-Wasserstoffelektrode zu bestimmen, scheitert hier, wie schon Lamb und Marden gefunden haben[1]), als Folge der Zersetzung der Lösung in Berührung mit der reduzierenden Elektrode. Auch die Chinhydronelektrode[2]) gibt mit der Zeit schnell veränderliche Werte. Durch kolorimetrische Versuche, die auf der verschiedenen Farbe der beiden Ionen basierten, liess sich der Wert:

$$K = \text{etwa } 10^{-7}$$

[1]) Lamb und Marden, Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 1873 (1911).
[2]) Biilmann, Ann. Chim. [9] **15**, 109 (1921).

schätzen. Die gemessene Katalyse in Verbindung mit der aus dieser Konstante berechneten Konzentration des Hydroxoions ergab die Katalysenkonstante dieses Ions k_1 = etwa 2000, während nach Formel (15) nur der Wert k_1 = etwa 40 sich berechnet. Die Katalyse ist somit unverhältnismässig stark. Die katalytische Wirkung des Hydroxoions ist so gross, dass sie selbst in der Verdünnung 10^{-9} mol. noch $^1/_2\%$ der spontanen Katalyse ausmacht, und somit bei genauer Arbeit nachgewiesen werden könnte.

Neben dieser ausserordentlich grossen katalytischen Tätigkeit, die mit solchen Ionen verknüpft ist, bietet auch deren Untersuchung in anderen Richtungen ausserordentliches Interesse dar. Beispielsweise sei erwähnt, dass, wenn es durch systematische Messungen der Dissoziationskonstante der Aquoammoniak-Metallionen und der Katalyse der entsprechenden Hydroxoverbindungen gelungen ist, die gesetzmässige Abhängigkeit dieser beiden Grössen voneinander in einer Formel auszudrücken — welche ohne Zweifel in bezug auf die darin eintretenden numerischen Werte von Formel (15) abweichen wird —, eine solche Formel dann dazu benutzt werden kann, die speziellen statistischen Faktoren, die jedem Ion eigen sind, ausfindig zu machen. Aus den statistischen Faktoren ist die Zahl der ionogenen Wasserstoffatome, also die kinetische Basizität, zu berechnen. Für das Aquopentamminion:

$$\left[Co \begin{matrix} O.H \\ H \\ (NH_3)_5 \end{matrix} \right]^{+++}$$

ist die kinetische Basizität 2, da aller Wahrscheinlichkeit nach die beiden Wasserstoffatome für sich abdissoziiert werden können. In einem Metallion der Zusammensetzung $[Me(H_2O)_n]^{+++}$, das folgendermassen dissoziiert:

$$[Me(H_2O)_n]^{+++} \rightarrow \left[Me \begin{matrix} OH \\ (H_2O)_{n-1} \end{matrix} \right]^{++} + H^+$$

müssen wir entsprechend die kinetische Basizität $2n$ annehmen und für den statistischen Faktor der Nitramidkatalyse somit den Wert $\frac{1}{2n}$ finden. Daraus ergibt sich der Wert von n, d. h. die Zusammensetzung des hydratierten Metallions.

Vereinzelte Versuche, die wir mit Aluminiumchlorid angestellt haben, ergaben tatsächlich, dass eine viel grössere katalytische Wirkung als bei der obigen Monoaquoverbindung berechnet werden konnte,

wenn die grössere Säurestärke des Aluminiumions berücksichtigt und eine ähnliche Abhängigkeit der Dissoziationskonstante wie bei den Säureanionen angenommen wurde.

13. Katalyse durch freie Säuren. Salzwirkung und katalytische Bestimmung der Dissoziationskonstante der schwachen Säuren.

Da die Katalyse des Nitramids durch Anionen der Konzentration des Anions proportional ist, müssen auch die freien schwachen Säuren eine katalytische Wirkung ausüben, die durch ihre Dissoziation in Anionen bedingt ist und aus welcher der Dissoziationsgrad und somit die Dissoziationskonstante berechnet werden kann. Ferner wird es möglich sein, die Theorie der Salzwirkung auf die Säuredissoziation in derselben Weise zu prüfen.

In der Theorie der kinetischen Salzwirkung haben wir zwei Fälle scharf voneinander zu unterscheiden. Im ersteren handelt es sich um eine Wirkung des Salzzusatzes bei unveränderter Konzentration der reagierenden Ionen. Dies ist ein rein kinetischer Effekt, eine primäre Salzwirkung, deren Theorie am anderen Orte[1]) entwickelt worden ist. Im zweiten Fall ist die Wirkung des zugefügten Salzes auf die Reaktionsgeschwindigkeit nur eine indirekte, daher rührend, dass die Konzentration der reagierenden Moleküle durch den Salzzusatz verändert wird. Es ist eine solche sekundäre kinetische Wirkung, die uns in der Nitramidkatalyse durch freie Säuren begegnet.

Das Auftreten eines sekundären katalytischen Salzeffektes ist nur als ein Speziallfall der allgemeinen Verschiebung des chemischen Gleichgewichts durch Salze[2]). Die Theorie derselben wurde schon in der Einleitung und im vierten Kapitel dieser Arbeit besprochen, und es wird daher genügen, hier auf folgende Punkte aufmerksam zu machen:

Die durch Salzzusatz bewirkte Verschiebung des Gleichgewichts zwischen einer schwachen Säure und ihren Ionen wird in verdünnter Lösung hauptsächlich von der Änderung der Aktivitätskoeffizienten der Ionen bedingt. Für die Dissoziation der Essigsäure z. B.: $EH \rightleftarrows E^- + H^+$ gilt die Beziehung:

$$\frac{a_{E^-} a_{H^+}}{a_{EH}} = \frac{c_{E^-} c_{H^+}}{c_{EH}} \cdot f_1^2 = K_a \qquad (53)$$

wenn a die Aktivität, c die Konzentration und f_1 den Aktivitätskoeffizienten eines einwertigen Ions bedeuten. Weil f_1 mit steigender Salz-

[1]) Brönsted, Zeitschr. f. physik. Chemie **102**, 169 (1922).
[2]) Brönsted, Trans. Chem. Soc. **119**, 574 (1921).

konzentration abnimmt, muss das Gleichgewicht durch Salzzusatz von links nach rechts verschoben werden.

Diese Verschiebung wird nun die drei in Gleichgewicht stehenden Molekülarten EH, E^- und H^+ je nach ihrem gegenseitigen Konzentrationsverhältnis ganz verschieden treffen können. In einem Acetat-Essigsäurepuffergemisch, wo die Wasserstoffionenkonzentration klein ist gegen die Konzentration der beiden anderen Molekülgattungen, wird Salzzusatz praktisch nur die Wasserstoffkonzentration beeinflussen. Diese ändert sich somit dem Quadrat des Aktivitätskoeffizienten umgekehrt proportional. Ganz entsprechend liegen die Verhältnisse, wenn wir ein Essigsäure-Salzsäurepuffergemisch betrachten. Hier ist nur die Acetationenkonzentration beweglich, die beiden anderen sind festgelegt. Haben wir dagegen eine Lösung der reinen, wenig dissoziierten Säure, so werden die beiden Ionenkonzentrationen durch Salzzusatz gleich viel wachsen müssen, und zwar halb so viel wie im vorigen Fall, während die Konzentration des undissoziierten Anteils nicht verändert wird. Und schliesslich wird im Falle einer stark dissoziierten Säure die Wirkung allein die Konzentration des undissoziierten Anteils, nicht aber die der Ionen beeinflussen. Die Verhältnisse sind durch die folgende Zusammenstellung schematisch dargestellt, indem die vier senkrechten Reihen sich auf die vier obengenannten Gleichgewichtsformen beziehen. Durch Fettdruck der Molekularformel wird angegeben, dass die entsprechenden Konzentrationen gross sind im Vergleich mit den anderen. Die Tabelle gibt die Faktoren an, mit welchen die in der oberen Reihe angeführten Grössen multipliziert werden, wenn die Totalsalzkonzentration sich von 0 bis zu einem endlichen Wert bewegt.

Tabelle 20.

Form des Gleichgewichts	a_{E^-}	a_{H^+}	a_{EH}	c_{E^-}	c_{H^+}	c_{EH}
$\boldsymbol{EH} \rightleftarrows \boldsymbol{E^-} + H^+$	f_1	$\frac{1}{f_1}$	1	1	$\frac{1}{f_1^2}$	1
$\boldsymbol{EH} \rightleftarrows E^- + \boldsymbol{H^+}$	$\frac{1}{f_1}$	f_1	1	$\frac{1}{f_1^2}$	1	1
$\boldsymbol{EH} \rightleftarrows E^- + H^+$	1	1	1	$\frac{1}{f_1}$	$\frac{1}{f_1}$	1
$EH \rightleftarrows \boldsymbol{E^-} + \boldsymbol{H^+}$	f_1	f_1	f_1^2	1	1	f_1^2

In der Nitramidkatalyse, wo die Acetationenkonzentration die massgebende ist, ist der Einfluss des Salzzusatzes aus der Änderung in c_{E^-} zu berechnen. Die Tabelle zeigt, dass im Acetat-Essigsäure-

puffer keine Wirkung zu erwarten ist. In der reinen Essigsäure wird dagegen die normale, durch f_1 gemessene, in dem Essigsäure-Salzsäuregemisch die doppelte, durch f_1^2 gemessene Salzwirkung. In beiden Fällen wird von der Theorie eine Akzeleration verlangt, weil in beiden Fällen c_{E^-} vergrössert wird.

Die Versuche wurden mit Essigsäure und Propionsäure ausgeführt.

Tabelle 21.

Katalytische Bestimmung der Dissoziationskonstante K der Essigsäure und ihrer Änderung durch Salzzusatz.

	1	2	3	4
C_{EH}	0·101	0·101	0·101	0·101
C_{HCl}	0	0	0·00202	0·00202
C_{NaCl}	0	0·1	0	0·1
$k \cdot 10^{-5}$	109	123	74·5	87·1
$(k - k_0)\ 10^{-5}$	71	85	36·5	49·1
$c_{E^-} \cdot 10^3$	1·41	1·69	0·72	0·98
$K_c \cdot 10^5$	2·0	2·9	2·0	2·9

Die Konzentrationen der Acetationen, die in der vorletzten Reihe verzeichnet sind, sind aus der gefundenen Katalyse mit Hilfe der bekannten Katalysenkonstante des Acetations (Tabelle 6) berechnet. Die angewandte Formel lautet:

$$c_{E^-} = \frac{k - k_0}{k_{E^-}} = \frac{k - k_0}{0{\cdot}503}.$$

Daraus berechnet sich dann die Konzentrationsdissoziationskonstante K_c, deren Wert in der letzten Reihe angeführt ist, aus der Formel:

$$\frac{c_{E^-}(c_{E^-} + C_{HCl})}{C_{EH} - c_{E^-}} = K_c.$$

In den Versuchen, wo keine Salzsäure zugesetzt war, hat der Zusatz von Natriumchlorid in der Konzentration 0·1 mol. nach den angeführten Zahlen eine Vergrösserung der Acetationenkonzentration von $1{\cdot}41 \cdot 10^{-3}$ auf $1{\cdot}69 \cdot 10^{-3}$, d. h. um 20% bewirkt. In den Salzsäureversuchen sind die entsprechenden Zahlen 0·72, 0·98 und 36%. Wir haben tatsächlich, wie es der obigen Theorie entspricht, eine etwa doppelt so grosse Salzwirkung in den Salzsäureversuchen als mit reiner Essigsäure. Dass nicht die volle Verdoppelung des Effekts gefunden wird, rührt teilweise daher, dass in den Salzsäureversuchen die H^+-Ionenkonzentration nicht sehr gross im Vergleich mit der E^--Ionen-

konzentration gemacht werden konnte, was nämlich die Geschwindigkeit der Zersetzung zu stark herabgedrückt hätte.

Der gefundene Wert der Konzentrationsdissoziationskonstante in den salzfreien Lösungen $2{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$ liegt dem bekannten Wert $1{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$ genügend nahe. Die durch 0·1 mol. Natriumchlorid bewirkte Steigerung auf $2{\cdot}9 \cdot 10^{-5}$ stimmt gut mit der entsprechenden nach anderen Methoden bekannten Änderung der Aktivitätskoeffizienten von einwertigen Ionen überein.

Tabelle 22.

Katalytische Bestimmung der Dissoziationskonstante der Propionsäure und ihre Änderung durch Salzzusatz.

	1	2	3	4
C_{PH}	0·101	0·101	0·101	0·101
C_{KNO_3}	0	0·02	0·05	0·1
$k \cdot 10^5$	114	125	128	132
$(k - k_0) \cdot 10^5$	76	87	90	94
$c_{P^-} \cdot 10^3$	1·17	1·34	1·38	1·44
$K_c \cdot 10^5$	1·37	1·80	1·90	2·07

In den Versuchen mit Propionsäure wurde keine Säure extra zugesetzt, und die Salzwirkung wurde nur mit verschiedenen Kaliumnitratzusätzen studiert. Die Berechnungen, die wie oben an der Essigsäure angeführt sind, ergaben, wie wir erwarteten, einen mit dem Salzgehalt steigenden K_c-Wert, dessen Konzentrationsabhängigkeit durch dieselbe charakteristische Kurve dargestellt wird, die aus den Messungen der Löslichkeit von schwer löslichen Salzen in ionenfremden Salzlösungen bekannt ist.

Diese nitramidkatalytische Untersuchung ist also in bester Übereinstimmung mit der Theorie des sekundären katalytischen Salzeffekts.

14. Die Bedeutung der Nitramidkatalyse für die kinetische Auffassung des elektrolytischen Dissoziationsgleichgewichts.

Als eins der wichtigsten Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung müssen wir den Nachweis betrachten, dass die Nitramidkatalyse in einer gesetzmässigen Beziehung zur Basenstärke des Katalysators steht. Wie schon in einem der vorigen Kapitel erwähnt, ist es daher ein naheliegender Schluss, dass der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang in der Vereinigung des Katalysatormoleküls mit einem aus dem Molekül des undissoziierten Nitramids herausgezogenen Wasserstoffions be-

steht, welcher Vorgang dann mit einer solchen Erschütterung der Struktur des zurückbleibenden Nitramidions verbunden ist, dass ein vollkommener Zerfall desselben erfolgen kann.

Es ist nach dieser Auffassung verständlich, dass die Anionen von schwächeren Säuren eine grössere katalytische Tätigkeit besitzen müssen als die der stärkeren, denn die mehr hydrophilen Ionen besitzen grössere Wahrscheinlichkeit, bei den Zusammenstössen mit Nitramidmolekülen in Reaktion mit diesen zu treten. Diese Erklärung muss an sich plausibel genannt werden. Für ein tieferes Verständnis der ganzen Erscheinung wird es jedoch notwendig sein, sie auch von einem etwas verschiedenen Gesichtspunkt zu betrachten. Wie es in mehreren der Betrachtungen der vorigen Kapitel schon implicite vorausgesetzt war, verlangt die eingehende Beschreibung der katalytischen Phänomene Berücksichtigung der kinetischen Natur des Säure-Basen-Dissoziationsgleichgewichts, eine Auffassung, die auf diesem Gebiete vielleicht als besonders fruchtbar sich herausstellen wird. Das allgemeine Schema des Dissoziationsgleichgewichts ist das folgende:

$$S \rightleftarrows B + H^+,$$

wo S die Eigenschaften einer Säure und B die einer Base besitzt[1]). Wenn z. B. die Säure Essigsäure ist, muss das Acetation die Base sein. Ist Anilin die Base, ist das Anilinwasserstoffion $C_6H_5.NH_3^+$ die Säure usw. Die Bestimmung des Gleichgewichts geschieht mit Hilfe der Dissoziations- oder Säurekonstante:

$$K_S = \frac{a_B a_{H^+}}{a_S} \tag{54}$$

oder die Assoziations- oder Basenkonstante:

$$K_B = \frac{a_S}{a_B a_{H^+}}. \tag{55}$$

Wie in jedem reziproken Vorgang muss auch das elektrolytische Dissoziationsgleichgewicht durch Gleichheit zweier gegeneinander laufenden Reaktionen etabliert werden. Die Säure- und Basenkonstanten sind daher durch die folgenden Beziehungen zusammengeknüpft:

$$K_S = \frac{k_D}{k_A}, \tag{56}$$

$$K_B = \frac{k_A}{k_D}, \tag{57}$$

---

[1]) Vgl. Brönsted, Rec. d. Trav. Chim. d. Pays-Bas **43**, 718 (1923).

wo k_D und k_A die Geschwindigkeitskonstanten der elektrolytischen Dissoziations- und Assoziationsvorgänge bedeuten.

Eine einfache Beziehung zwischen Dissoziationskonstanten und Geschwindigkeitskonstanten ist somit nicht ohne weiteres zu erwarten. Nur wenn wir annehmen, dass die Tendenz, Wasserstoffionen zu binden und festzuhalten — eine Tendenz, für welche wir im vorigen die Bezeichnung Hydriophilie benutzt haben — eine derartige ist, dass eine bestimmte Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante auch eine bestimmte Assoziationsgeschwindigkeitskonstante mit sich führt, sind in den obigen Gleichungen (56) und (57) die zwei der eingehenden Konstanten durch die dritte bestimmt. Es würden also unter dieser Voraussetzung einer bestimmten Säure- oder Basenkonstante auch bestimmte Geschwindigkeitskonstanten entsprechen.

Nur die Gültigkeit dieser Voraussetzung ist imstande, die gesetzmässige Abhängigkeit der Nitramidkatalyse von der Basenkonstante des Katalysators zu erklären. Wir müssen nämlich annehmen, dass die Geschwindigkeit der Katalyse in enger Beziehung zur Geschwindigkeit des Assoziationsvorgangs stehen muss, indem nach unserer Auffassung in den beiden Vorgängen nur der Unterschied besteht, dass das Wasserstoffion, mit dem sich der Katalysator verbindet, im ersten Fall aus dem Nitramidmolekül herausgezogen wird, während es sich im zweiten Fall schon frei in der Lösung befindet.

Aus der Gesetzmässigkeit der Nitramidkatalyse scheint es somit erlaubt, zu schliessen, dass die Konstante der Dissoziations- und Assoziationsgeschwindigkeiten eindeutige und stetige Funktionen der Dissoziationskonstante sind. Über die allgemeine Form dieser Funktionen können wir nichts bestimmtes aussagen, für die Grenzfälle sehr schwacher oder sehr starker Säuren lassen sich aber einige Vermutungen aufstellen.

Im Gebiete der extrem schwachen Säuren können wir annehmen, dass jeder Zusammenstoss zwischen B und H^+ zur Bildung eines Säuremoleküls führt. Die Assoziationsgeschwindigkeit ist dann bei noch schwächeren Säuren nicht mehr zu steigern, k_A hat einen maximalen Wert angenommen und die Säurekonstante muss der Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante proportional variieren. In gleicher Weise ist bei den sehr starken Säuren eine obere Grenze der Dissoziationsgeschwindigkeit wahrscheinlich. Wenn wir dieses Gebiet erreicht haben, ist die Säurekonstante der Assoziationsgeschwindigkeitskonstante umgekehrt proportional.

Diese Verhältnisse sind in Fig. 3 graphisch dargestellt. Die Abszisse stellt $\log K_S$, der Logarithmus der Dissoziationskonstante dar. Als Ordinate sind $\log k_D$ und $\log k_A$, die Logarithmen der beiden Geschwindigkeitskonstanten von einem willkürlichen Nullwert aus gerechnet, eingetragen. Eine beliebige senkrechte oder horizontale Verschiebung der beiden Kurven ist somit mit den Voraussetzungen verträglich, indem diese nicht vermögen, die Kurven in bestimmter Stellung zueinander zu fixieren. Die Lage des Schnittpunktes, dem Wert $K_S =$ entsprechend, ist daher auch unbestimmt. Über diese Unbestimmtheit können unsere Gesichtspunkte uns vorläufig nicht hinausführen. Durch die im Diagramm zum Ausdruck kommenden Annahmen werden doch

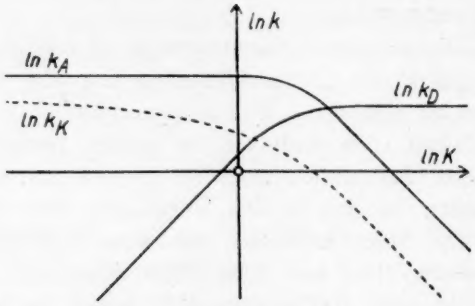


Fig. 3.

verschiedene Fragen angezeigt, die vielleicht einer experimentellen Lösung fähig sind.

Die Geschwindigkeit der elektrolytischen Dissoziationsvorgänge wird immer als sehr gross angenommen und wir haben noch kein wirkliches Anzeichen, dass sie ins Gebiet des Messbaren eintreten kann[1]). Nach der hier vorgeführten Betrachtungsweise haben wir eine messbare Dissoziationsgeschwindigkeit am ehesten im Gebiete der extrem schwachen Säuren zu erwarten, und die Aufgabe wird demnach zu untersuchen, ob die Messbarkeit der Dissoziations- oder Neutralisationsvorgänge schon in dem Gebiete hervortritt, wo das Gleichgewicht in alkalischer Lösung nicht praktisch vollständig zugunsten des undissoziierten verschoben ist.

Ferner lässt sich mit Hilfe der Geschwindigkeitskurven der Fig. 3, für deren Lage die Gesetzmässigkeit der Nitramidkatalyse teilweise be-

[1]) Vgl. Abegg und Neustadt, Zeitschr. f. Elektrochemie **14**, 2 (1908); Benedicks, Zeitschr. f. physik. Chemie **70**, 12 (1910).

stimmend war, umgekehrt Auskünfte entnehmen über den wahrscheinlichen Verlauf der Katalysenkonstante in Abhängigkeit vom Wert der Dissoziationskonstante. Es muss als wahrscheinlich angesehen werden, dass bei sehr kleiner Assoziationsgeschwindigkeit, wie es bei den starken Säuren zu erwarten ist, die Katalysen- und Assoziationskonstanten proportional sind, indem für beide Vorgänge kritische Energieinkremente[1]) E_K und E_A von konstanter Differenz als massgebend betrachtet werden können. Setzen wir für die Assoziationsgeschwindigkeitskonstante:

$$k_A = \alpha_A e^{-\frac{E_A}{RT}} \tag{58}$$

und entsprechend für die Katalysenkonstante

$$k_K = \alpha_K e^{-\frac{E_K}{RT}}, \tag{59}$$

wo α_A und α_K Konstanten und E_A und E_K die kritischen Energieinkremente für Assoziation bzw. Katalyse sind, ergibt sich:

$$\frac{k_K}{k_A} = \frac{\alpha_K}{\alpha_A} e^{-\frac{E_K - E_A}{RT}}, \tag{60}$$

was, wenn $E_K - E_A$ konstant ist, einem konstanten Verhältnis entspricht. In Fig. 3 bedeutet dies Resultat, dass in dem Gebiet der sehr grossen Dissoziationskonstanten die Kurven für $\ln k_A$ und $\ln k_K$ parallel verlaufen müssen.

Ferner können wir uns so schwache Säuren vorstellen, dass jeder Zusammenstoss der Anionen mit den Nitramidmolekülen von der katalytischen Reaktion verfolgt wird. In diesem Gebiete wurden $\ln k_K$ und $\ln k_A$ von der Dissoziationskonstante unabhängig und die beiden Kurven gleichfalls parallel.

Der Verlauf der $\ln k_K$-Kurve muss daher aller Wahrscheinlichkeit nach mit der in Fig. 3 eingezeichneten punktierten Kurve übereinstimmen. Daher ist die Abhängigkeit von der Dissoziationskonstante durch die allgemeine Gleichung:

$$k_K K^\nu = G,$$

wo G eine Konstante bedeutet und ν als stetige Funktion von K mit zunehmender Stärke der Säure von 0 bis zu 1 variiert. Formel (15), die wir als gültig für unsere Versuche gefunden haben, ist daher theoretisch nur für einen unendlich kleinen Bereich von Säurestärken

[1]) Marcellin, Ann. de physique 3, [9] 120 (1915); W. C. M. Lewis, Journ. Chem. Soc. **105**, 2330 (1914); **107**, 233 (1915).

anwendbar. Dies widerspricht natürlich nicht, dass sie praktisch und annäherungsweise in dem gefundenen Gebiete anwendbar ist.

Auf die Möglichkeit einer nur beschränkten Gültigkeit der Formel (15) ist in den vorigen Kapiteln schon hingewiesen worden. Wenn es sich nur darum handelt, die spezielle Formel (15) durch die allgemeine (61) zu ersetzen, werden natürlich nur die ausgeführten quantitativen Berechnungen, nicht aber unsere allgemeineren Schlüsse dadurch beeinflusst. Es ist jedoch zu erwarten, wie auch oben erwähnt wurde, dass nach Einführung der notwendigen Korrekturen für eventuelle Pseudonatur der einschlägigen Säuren und Basen Abweichungen von der allgemeinen Formel sich doch ergeben werden, und zwar wären solche Abweichungen dahin zu deuten, dass die elektrolytischen Dissoziations- und Assoziationsgeschwindigkeiten nicht für alle Stoffgruppen als universelle Funktionen der Dissoziationskonstanten angesehen werden können. Dass ähnliche Gesetzmässigkeiten, wie wir sie im Gebiete der Karbonsäuren für die Nitramidkatalyse gefunden haben, auch — in veränderter Form — innerhalb anderer gleichmässig gebauten Katalysatorgruppen wiedergefunden werden können, ist an sich eine sehr wahrscheinliche Annahme, deren experimentelle Nachprüfung eine grosse Aufgabe fortgesetzter Studien der Katalyse in der Nitramidzersetzung ausmacht.

15. Zusammenstellung der Resultate.

1. Nitramid erleidet in wässerigen Lösungen eine quantitative Zersetzung nach dem Schema:

$$H_2N_2O_2 \rightarrow H_2O + N_2O.$$

2. Die Zersetzung ist teils eine spontane, die, in salzsaurer Lösung z. B., die einzig messbare ist und deren Halbierungszeit bei 15° 13·2 Stunden beträgt,

3. teils eine katalytisch beschleunigte. Als Katalysatoren sind alle Stoffe mit basischen Eigenschaften, d. h. solche, die Wasserstoffionen zu addieren vermögen, wirksam. Die Katalyse ist der Konzentration des Katalysators proportional und ist primär nicht salzempfindlich.

4. Als Katalysatoren kam eine Reihe von Fettsäureanionen und Anionen der zweibasischen Karbonsäuren zur Verwendung. Die katalytische Tätigkeit, ausgedrückt durch die Katalysenkonstante k_1, erwies sich als ausgesprochene Funktion der Dissoziationskonstante K, indem bei 15° die folgende Gleichung in allen Fällen befriedigt gefunden wurde:

$$k_1 K^{0{\cdot}83} = 6{\cdot}2 \cdot 10^{-5}.$$

5. Im Falle der zweibasischen Säuren musste jedoch, um dieser Gleichung zu genügen, $^1/_2\,K$ und $2\,K$ für die erste bzw. zweite Dissoziationsstufe anstatt der Dissoziationskonstante selbst eingesetzt werden. Dies entspricht statistischen Faktoren, die sich auch bei Betrachtung des entsprechenden Dissoziationsgleichgewichts ergeben.

6. Es ist prinzipiell möglich, mittels der Nitramidkatalyse die beiden Dissoziationskonstanten der ersten Stufe der Dissoziation von nichtsymmetrischen zweibasischen Säuren zu bestimmen.

7. In ähnlicher Weise ist es dadurch ermöglicht, die Pseudonatur von Säuren und Basen zu entdecken und quantitativ zu messen.

8. Die nitramidkatalytische Bestimmung der statistischen Faktoren erlaubt die Feststellung der wahren Basizität und dadurch eventuell der Konstitution von Säuren (z. B. phosphoriger Säure).

9. Die Katalyse durch einige organische Stickstoffbasen und durch einige Hydroxo-Metalliak-Ionen wurde gemessen. Es wurde auf die Möglichkeit hingewiesen, aus Katalysenmessungen auf den Hydrationsgrad von Metallionen zu schliessen.

10. Freie schwache Säuren sind wegen ihrer partiellen Dissoziation katalytisch wirksam. Die aus der Theorie der Gleichgewichtsverschiebung durch Neutralsalze zu berechnende positive Salzwirkung wurde experimentell nachgewiesen.

11. Aus der Betrachtung der Nitramidkatalyse sind gewisse Gesichtspunkte für die kinetische Auffassung des elektrolytischen Dissoziationsgleichgewichts zu entnehmen.

Kopenhagen, September 1923.

Die Oxydation des Jodwasserstoffs im Dunkeln und im Lichte.

Ein Beitrag zur Theorie des photochemischen Prozesses.

Von

Chr. Winther.

(Aus dem photochem.-photograph. Laboratorium der techn. Hochschule zu Kopenhagen.)

(Mit 10 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 12. 23.)

Einleitung.

Vor einigen Jahren habe ich[1]) den Versuch gemacht, die Lichtempfindlichkeit verschiedener Prozesse aus den Temperaturkoeffizienten der entsprechenden Dunkelreaktionen nach Marcelin zu berechnen. Als spezielles Beispiel hatte ich damals die Oxydation der wässerigen Jodwasserstofflösung durchgemessen. In der Folge ergab sich aber, erstens, dass die Werte für die verwendete Strahlungsenergie, die ich damals nach einer ziemlich rohen Methode gemessen hatte, nicht einwandsfrei waren. Zweitens, dass dasselbe auch für den damals benutzten, von Plotnikow[2]) herrührenden, Wert des Temperaturkoeffizienten für die Dunkelreaktion galt, und drittens, dass auch die früher verwendete analytische Methode fehlerhaft war. Es wurde deshalb notwendig, die ganze Frage vom Grunde aus durchzuarbeiten, um sämtliche, für die Berechnungen notwendige Werte selber messen zu können. Der folgende Bericht umfasst deshalb die Abschnitte:

[1]) Det Kgl. Danske Vid. Selsk. Math. Fys. Medd. II, Heft 2 und 3 (1920).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **58**, 214 (1907); **64**, 215 (1908).

1. Die analytische Methode,
2. Die Extinktion des Jods in den verwendeten Lösungen,
3. Die Dichte der verwendeten Lösungen,
4. Die Löslichkeit des Sauerstoffs in den verwendeten Lösungen,
5. Die Dunkelreaktionen,
6. Die Bestrahlungsversuche (einschliesslich Energiemessungen),
7. Die Berechnung der Versuche,
8. Die Berechnung anderer Versuche.

Bei diesen Versuchen, mit Ausnahme der rein photochemischen, wo ich alles selber gemacht habe, habe ich mich der eifrigen und tüchtigen Mitarbeit des Herrn Ingenieur E. H. Mynster erfreuen können. Die Messungen der Extinktion, der Dichte, der Löslichkeit des Sauerstoffs und der Geschwindigkeit der Dunkelreaktion sind von ihm allein ausgeführt worden.

1. Die analytische Methode.

Die ausgeschiedenen Jodmengen wurden mit etwa $^1/_{400}$ norm. Natriumthiosulfat titriert, wobei zuletzt 1 ccm einprozentiger Stärkelösung zugesetzt wurde. Es hat sich dabei gezeigt, dass diese Titrierung unter ganz bestimmten Bedingungen ausgeführt werden muss, um richtige Resultate zu geben. Wie schon längst bekannt, entfärbt sich die Jodstärkelösung nicht momentan, wenn sie überschüssiges Kaliumjodid und Säure enthält. Dadurch wird es sehr erschwert, den Schluss der Titrierung zu erkennen. Noch weit schlimmer ist es aber, dass die Titrierung selbst dadurch stark entstellt wird. Wir sahen uns schliesslich dazu genötigt, diejenigen Lösungen, die etwa 1 norm. oder noch stärker in bezug auf Salzsäure waren, vor der Titrierung durch Zusatz von Kaliumkarbonatlösung beinahe zu neutralisieren. Bei den Lösungen mit geringerer Säurekonzentration war dies dagegen nicht notwendig. Sämtliche in dieser Abhandlung aufgeführten Werte sind in dieser Weise gewonnen worden. Zum Belege setze ich aus der grossen Menge von Vorversuchen nur die folgenden Messungen herbei.

1·66 g *KJ* in 10 ccm 3 norm. Salzsäure gelöst, ohne Jod, verbrauchte 3·11—3·21—3·13—3·17, im Mittel 3·15 ccm Natriumthiosulfat. Nach Zusatz von:

1 ccm Jodlösung wurde verbraucht	6·09 ccm	— 3·15 =	2·94 ccm	3·45	Differenz
2 „ „ „ „	9·54 „	— 3·15 =	6·39 „		
3 „ „ „ „	13·08 „	— 3·15 =	9·93 „	3·54	

wenn nicht neutralisiert wurde.

Die gleiche Lösung verbrauchte, nach angenäherter Neutralisierung 1·36—1·37—1·33, im Mittel 1·35 ccm Natriumthiosulfat. Nach Zusatz von

1 ccm Jodlösung wurde verbraucht 5·12 ccm — 1·35 = 3·77 ccm } 3·72
2 „ „ „ „ 8·84 „ — 1·35 = 7·49 „ } 3·81 } Differenz
3 „ „ „ „ 12·65 „ — 1·35 = 11·30 „

während:

10 ccm Wasser + 1 ccm Jodlösung 3·63 bis 3·62, im Mittel 3·63 ccm
10 „ „ + 2 „ „ 7·30 „ 7·43, „ „ 7·37 „

verbrauchte.

Werden die letzteren Werte als die richtigen betrachtet, sind die prozentischen Abweichungen;

Jod	Mit Neutralisation	Ohne Neutralisation
1 ccm	3·9	19·0
2 „	1·6	13·3
3 „	2·7	9·7

Sowohl die hier mitgeteilten, wie sämtliche anderen Vorversuche zeigen übereinstimmend, dass der Fehler bei der Titrierung in stark saurer Flüssigkeit mit zunehmender Jodmenge abnimmt.

Auch die Titrierung mit $^1/_{20}$ norm. Natriumthiosulfat zeigt ganz ähnliche Abweichungen.

Die hier besprochene Fehlerquelle, die den früheren Bearbeitern der hier behandelten Reaktion unbekannt war, muss natürlich die bisher vorliegenden Messungen mehr oder weniger entstellt haben, insofern sie mit 1 norm. oder stärkeren Säurelösungen gemacht worden sind. Es trifft dies auch für einen grossen Teil der Messungen von Plotnikow und von mir (siehe oben) zu. In betreff auf die frühere Geschichte der Angelegenheit kann ich deshalb auf die anderswo vorliegenden Zusammenstellungen[1]) verweisen.

2. Die Extinktion des Jods.

Die Extinktionsmessungen wurden mit Hilfe der von mir ausgearbeiteten photographischen Methode[2]) ausgeführt. Die Daten sind

[1]) Eder, Photochemie, 3. Ausg., S. 144 (1906); J. Plotnikow, Lehrb. d. Photochemie, S. 388, 393 (1920).

[2]) Zeitschr. f. wiss. Phot. **22**, 125 (1923).

in den Figuren 1 bis 4 graphisch aufgezeichnet. Die Werte sind dekadische Extinktionen:

$$\alpha = \log_{10} \frac{I_0}{I} : c\,d,$$

wo I_0 die einfallende, I die durchgegangene Strahlung, c die Konzentration und d die Schichtdicke bedeuten. Dabei sind die Extinktionen

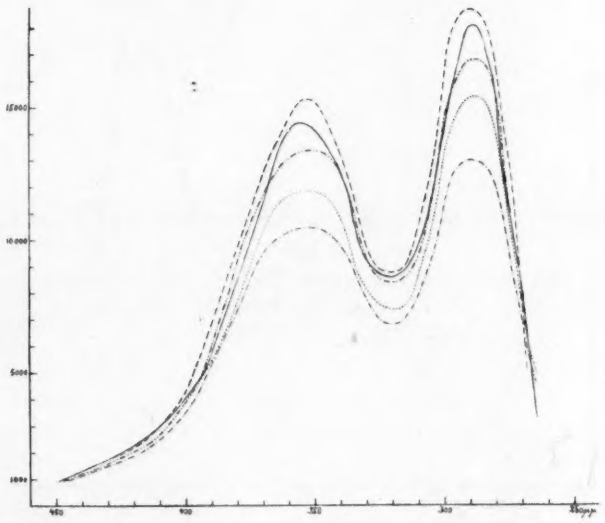


Fig. 1.

— — — — —	1·00 *KJ*, 1·00 *HCl* + 0·000245 norm. J_2
————	1·00 *KJ*, 1·00 *HCl* + 0·000598 „ J_2
—··—··—··	1·00 *KJ*, 1·00 *HCl* + 0·000996 „ J_2
·····	1·00 *KJ*, 1·00 *HCl* + 0·00362 „ J_2
—·—·—·—	1·00 *KJ*, 1·00 *HCl* + 0·00797 „ J_2

des Kaliumjodids (Fig. 5) abgezogen worden, so dass die Kurven die reinen Extinktionen des gelösten Jods bei etwa 20° darstellen. An Stelle von Salzsäure ist überall die äquivalente Menge Kaliumchlorid zugesetzt worden. Wie Fig. 1 es zeigt, ist dieser Zusatz fast bedeutungslos, weshalb ich bei den Berechnungen, wo die Extinktionen benutzt werden, keine Rücksicht darauf genommen habe. Dagegen sind die Konzentrationen des Kaliumjodides und des Jods von grossem Einfluss

auf die Extinktion. Bei steigender Konzentration des Kaliumjodides nimmt die Extinktion im langwelligen Band stark zu, im kurzwelligen Band etwas ab (Fig. 2 und 3). Bei steigender Jodkonzentration nimmt die Extinktion überall ziemlich stark ab.

Man konnte daran denken, die beiden Absorptionsbänder den Ionen J_3^- und J_5^- zuzuschreiben. Wie eine leichte Rechnung lehrt,

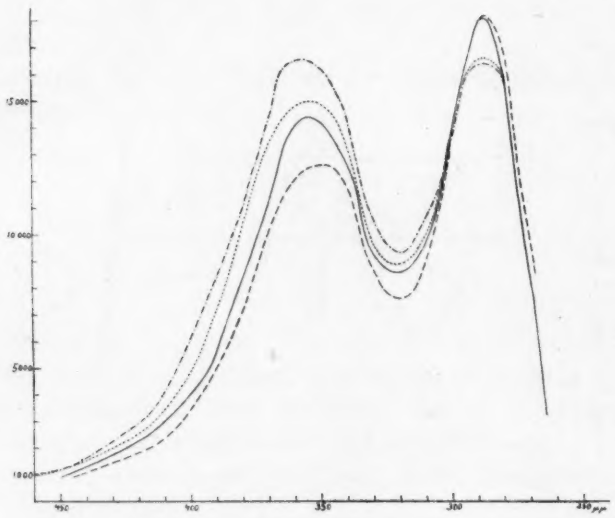


Fig. 2.

——— 0·00049 norm. J_2 + 0·25 *KJ*, 1 *KCl*
——— 0·00049 „ J_2 + 1 *KJ*, 1 *KCl*
····· 0·00049 „ J_2 + 2 *KJ*, 1 *KCl*
—·—·— 0·00049 „ J_2 + 3 *KJ*, 1 *KCl*

lassen sich aber die beobachteten Verhältnisse nicht in dieser Weise deuten, wenn das Beersche Gesetz erfüllt sein soll. Eine andere Deutung wird in einem späteren Abschnitt gegeben werden.

Unter der Annahme, dass die Abnahme der Extinktion mit steigender Jodkonzentration für alle Konzentrationen des Kaliumjodids den gleichen relativen Wert hat, habe ich die folgenden Extinktionen für die bei den Bestrahlungsversuchen verwendeten Konzentrationen von Kaliumjodid berechnet (Tabelle 1 und 2).

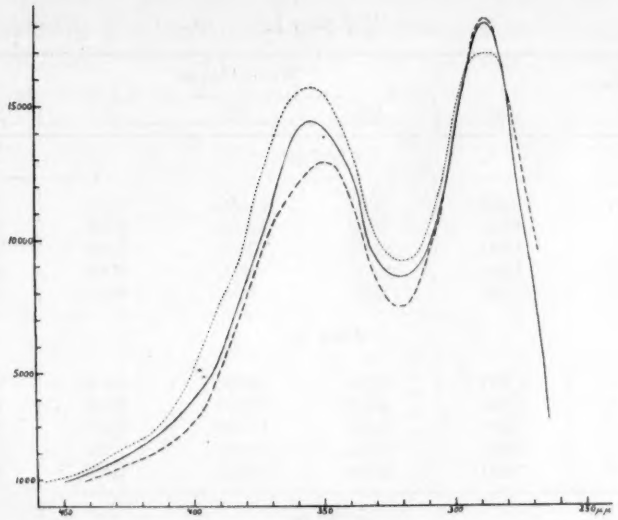


Fig. 3.

0·00049 norm. $J_2 + 0{\cdot}25\ KJ$, 0.25 KCl
0·00049 „ $J_2 +$ 1 KJ, 1 KCl
0·00049 „ $J_2 +$ 2 KJ, 2 KCl

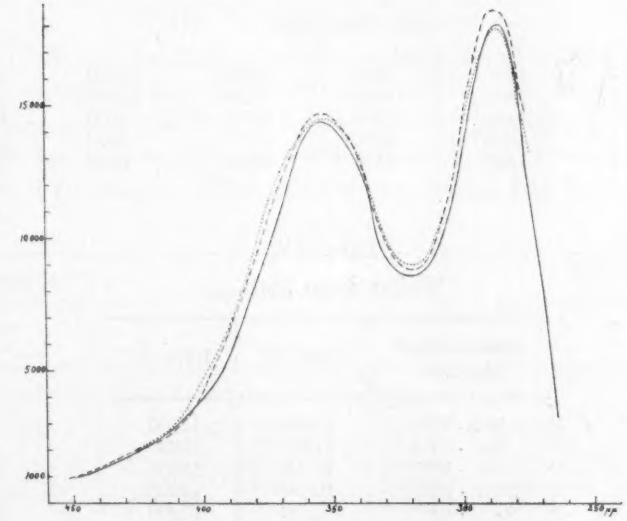


Fig. 4.

0·0005 norm. $J_2 + 1\ KJ$, 0·25 KCl
0·0005 „ $J_2 + 1\ KJ$, 1 KCl
0·0005 „ $J_2 + 1\ KJ$, 3 KCl

Tabelle 1.

Konzentration des Jods	Wellenlängen				
	436	405	366	313	280 $\mu\mu$
			0·248 *KJ*		
$12{\cdot}5 \cdot 10^{-7}$	1300	2600	11500	8300	18400
$25 \cdot 10^{-7}$	1300	2600	10900	8200	17000
$50 \cdot 10^{-7}$	1200	2500	10600	7900	16900
$200 \cdot 10^{-7}$	1100	2450	9600	6900	15200
$400 \cdot 10^{-7}$	1000	2200	8500	6400	13100
			0·954 *KJ*		
$12{\cdot}5 \cdot 10^{-7}$	1500	3500	13300	9300	17300
$25 \cdot 10^{-7}$	1500	3500	12600	9200	16000
$50 \cdot 10^{-7}$	1400	3400	12300	8900	15900
$200 \cdot 10^{-7}$	1300	3300	11100	7800	14300
$400 \cdot 10^{-7}$	1200	3000	9900	7200	12300
			1·860 *KJ*		
$12{\cdot}5 \cdot 10^{-7}$	1700	4000	14800	9600	17100
$25 \cdot 10^{-7}$	1700	4000	14000	9500	15800
$50 \cdot 10^{-7}$	1600	3900	13800	9200	15700
$200 \cdot 10^{-7}$	1500	3800	12400	8100	14100
$400 \cdot 10^{-7}$	1400	3400	11100	7400	12200
			2·621 *KJ*		
$12{\cdot}5 \cdot 10^{-7}$	1860	4850	16600	10100	17300
$25 \cdot 10^{-7}$	1860	4850	15700	10000	16000
$50 \cdot 10^{-7}$	1740	4700	15400	9700	15900
$200 \cdot 10^{-7}$	1610	4600	13900	8500	14300
$400 \cdot 10^{-7}$	1490	4150	12400	7850	12300

Tabelle 2.

Wellenlänge 366 $\mu\mu$.

Konzentration des Jods	0·490 *KJ*	1·786 *KJ*
$12{\cdot}5 \cdot 10^{-7}$	12400	14700
$25 \cdot 10^{-7}$	11800	13800
$50 \cdot 10^{-7}$	11500	13600
$200 \cdot 10^{-7}$	10300	12200
$400 \cdot 10^{-7}$	9200	11000

Aus diesen Zahlen sind dann für jeden Versuch die der mittleren Jodmenge entsprechenden Extinktionen interpoliert worden.

Die Tabelle 3 enthält diejenigen Extinktionen der 1 norm. Lösung von Kaliumjodid und Kaliumchlorid, die auf der Kurvenzeichnung (Fig. 5) keinen Platz finden konnten.

λ	244	247	250·8	252·3	252·9	253·1	254·4 $\mu\mu$
ε	447	298	223·5	179	149	128	112

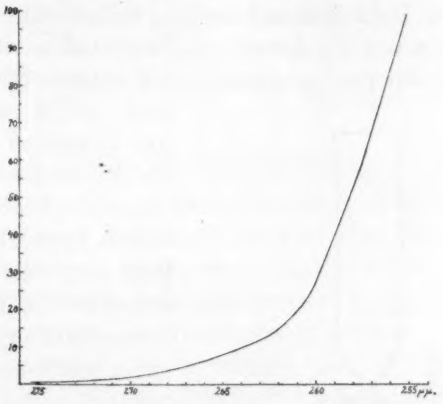


Fig. 5.

3. Die Dichten der Lösungen.

Die Lösungen, welche für die Geschwindigkeitsmessungen verwendet wurden, wurden in der Weise hergestellt, dass $^{x}/_{50}$ Grammol Kaliumjodid abgewogen wurde und in 20 ccm y norm. Salzsäure gelöst wurde. Die wirklichen Konzentrationen wurden dann durch Messung der Dichten, sowohl von der Salzsäure, als von den fertigen Lösungen bestimmt.

Tabelle 3.

Angenäherte Konzentrationen		Dichte		Wirkliche Konzentrationen bei 20°	
KJ x	HCl y	$^{20}/_{20}$	$^{30}/_{20}$	KJ	HCl
1	0·25	1·1181	1·1146	0·955	0·239
1	1	1·1302	1·1265	0·954	0·954
1	3	1·1621	1·1578	0·954	2·861
0·25	1	1·0475	1·0446	0·248	0·989
3	1	1·3238	1·3184	2·619	0·873
0·25	0·25	1·0347	1·0320	0·248	0·247
2	2	1·2465	1·2416	1·860	1·860
2·67	2·67	1·3181	1·3126	2·426	2·426

Die dazwischenliegenden Konzentrationen sind graphisch interpoliert worden.

4. Die Löslichkeit des Sauerstoffs.

Die Löslichkeit des Sauerstoffs in den verwendeten Lösungen wurde in folgender Weise gemessen. In einem ganz aus Glas geblasenen Apparat, wie Fig. 6 es zeigt, wurde unten im Behälter Kaliumjodidlösung, oben im Trichter Salzsäure eingefüllt, wonach der Apparat in den Thermostat im Dunkelzimmer beinahe vollständig eingesenkt wurde. Beide Flüssigkeiten wurden darauf mit Sauerstoff gesättigt. Der Sauerstoff wurde einer Bombe entnommen und enthielt 88% reinen Sauerstoff. Beim Durchleiten wurde der Sauerstoff zunächst durch Kaliumjodidlösung, bzw. Salzsäure der gleichen Konzentration wie im Apparate geführt. Darauf liess man den grössten Teil der Salzsäure in die Kaliumjodidlösung einlaufen. Der Sauerstoffstrom wurde noch während einer bekannten Zeit (z. B. 2 Minuten) durch die gemischte Lösung geleitet, worauf der Strom abgebrochen wurde, und der Rest der Salzsäure zugeleitet, bis der Behälter bis zu den beiden seitwärts gelegenen Hähnen gefüllt war. Die Hähne wurden dann alle geschlossen, und der Inhalt während 24 bzw. 48 Stunden sich selbst überlassen, wobei er meistens im Tageslichte aufgestellt wurde. Der Inhalt wurde dann mittelst eines Kohlensäurestromes ausgetrieben und das ausgeschiedene Jod titriert. Mit Hilfe der bekannten Geschwindigkeitskonstante für die Dunkelreaktion (siehe den nächsten Abschnitt) konnte dann die Jodmenge abgezogen werden, die sich während der Durchleitung von Sauerstoff in der gemischten Lösung ausgeschieden hatte, und der Rest ergab direkt die Löslichkeit beim betreffenden Absorptionsdruck. Die nachstehenden Werte (Tabelle 4) sind auf den Druck von 760 mm umgerechnet worden.

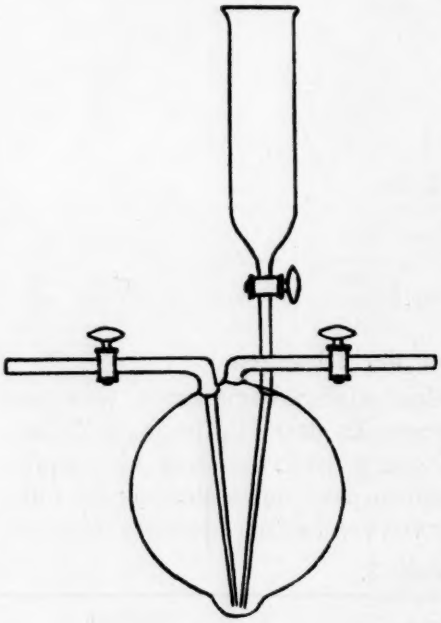


Fig. 6.

Die zwischenliegenden Werte sind graphisch interpoliert worden.

Tabelle 4.

Löslichkeit des Sauerstoffs in Grammäquivalenten pro Liter bei 20°.

KJ	HCl	$c_{1/4\,O_2}$
0·955	0·239	$4·12 \cdot 10^{-3}$
0·954	0·954	$3·45 \cdot 10^{-3}$
0·954	2·861	$2·94 \cdot 10^{-3}$
0·248	0·989	$4·73 \cdot 10^{-3}$
2·619	0·873	$2·30 \cdot 10^{-3}$
0·248	0·247	$4·91 \cdot 10^{-3}$
2·426	2·426	$2·44 \cdot 10^{-3}$

5. Die Dunkelreaktionen.

Die Lösungen wurden in Reagiergläser verteilt, die im Thermostaten im Dunkelzimmer aufgestellt wurden. Das Gas (Sauerstoff, Luft oder ein Gemisch beider) wurde stetig durchgeleitet. Zu bestimmten Zeiten wurden abgemessene Volumina ausgenommen, eventuell neutralisiert und mit $^1/_{400}$ norm. Natriumthiosulfat titriert.

Da die Konzentration des Sauerstoffs während der Messung konstant gehalten wurde, und die Abnahme der Konzentrationen des Jod- und Wasserstoffions verschwindend klein ist, konnte man erwarten, dass die Oxydationsgeschwindigkeit konstant sein würde. Dies war aber nicht der Fall. Die Geschwindigkeit steigt mit zunehmender Jodmenge etwas an. Es lässt sich dies am einfachsten dadurch deuten, dass zwei Prozesse nebeneinander verlaufen. Erstens eine Oxydation des Jodions, die mit (praktisch) konstanter Geschwindigkeit verläuft, zweitens eine vom Trijodion abhängige, und mit seiner Konzentration proportionale Reaktion. Die Geschwindigkeitsgleichung wird dann:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = k + k_1 c,$$

und die gesamte Reaktion lässt sich danach entweder als eine Überlagerung zweier voneinander unabhängigen Reaktionen oder als eine Autokatalyse auffassen. Es werden später Gründe für die letztere Auffassung gegeben werden.

Da die Geschwindigkeitskonstanten der zweiten Reaktion (k_1) nur aus den Abweichungen von der Konstanz der gesamten Geschwindigkeit abgeleitet werden können, sind sie natürlich mit weit grösseren Fehlern als die Konstante k der ersten Reaktion behaftet, wie es auch aus den Tabellen hervorgeht. Für die verdünnteren Lösungen sind die Abweichungen von der Konstanz so gering, dass überhaupt keine Werte für k_1 berechnet werden konnten.

Die Tabellen enthalten:

1. Die Konzentration des Kaliumjodids,
2. Die Konzentration der Salzsäure,
3. Die Konstante k, bzw. k_1 für 20° pro Minute,
4. Die Anzahl der betreffenden Messungen,
5. Der mittlere Fehler des Mittelwertes,
6. Die Konstante k, bzw. k_1 für 30° pro Minute,
7. Die Anzahl der betreffenden Messungen,
8. Der mittlere Fehler des Mittelwertes,
9. Der Temperaturkoeffizient der Konstante k, bzw. k_1.

Tabelle 5. Die Konstante k.

1	2	3 (20°)	4	5	6 (30°)	7	8	9
				Versuche mit Sauerstoff.				
0·955	0·05	$2·1 \cdot 10^{-6}$	4	$0·1 \cdot 10^{-6}$	$3·0 \cdot 10^{-6}$	4	$0·2 \cdot 10^{-6}$	1·43
0·955	0·125	$3·2 \cdot 10^{-6}$	7	$0·1 \cdot 10^{-6}$	$4·8 \cdot 10^{-6}$	8	$0·4 \cdot 10^{-6}$	1·50
0·955	0·239	$5·3 \cdot 10^{-6}$	11	$0·1 \cdot 10^{-6}$	$8·5 \cdot 10^{-6}$	5	$0·2 \cdot 10^{-6}$	1·60
0·954	0·478	$9·5 \cdot 10^{-6}$	24	$0·1 \cdot 10^{-6}$	$15·2 \cdot 10^{-6}$	7	$0·2 \cdot 10^{-6}$	1·60
0·954	0·954	$16·6 \cdot 10^{-6}$	24	$0·4 \cdot 10^{-6}$	$27·9 \cdot 10^{-6}$	8	$0·7 \cdot 10^{-6}$	1·66
0·954	1·910	$31·1 \cdot 10^{-6}$	10	$1·1 \cdot 10^{-6}$	$45·8 \cdot 10^{-6}$	8	$1·1 \cdot 10^{-6}$	1·47
0·954	2·861	$38·1 \cdot 10^{-6}$	8	$0·1 \cdot 10^{-6}$	$63·0 \cdot 10^{-6}$	42	$2·8 \cdot 10^{-6}$	1·65
0·248	0·989	$7·1 \cdot 10^{-6}$	11	$0·4 \cdot 10^{-6}$	$14·6 \cdot 10^{-6}$	4	$0·3 \cdot 10^{-6}$	2·06
0·490	0·977	$15·2 \cdot 10^{-6}$	24	$0·7 \cdot 10^{-6}$	$25·8 \cdot 10^{-6}$	9	$0·6 \cdot 10^{-6}$	1·70
1·786	0·915	$17·1 \cdot 10^{-6}$	24	$0·7 \cdot 10^{-6}$	$24·5 \cdot 10^{-6}$	42	$0·9 \cdot 10^{-6}$	1·43
2·619	0·873	$17·0 \cdot 10^{-6}$	9	$0·8 \cdot 10^{-6}$	$30·2 \cdot 10^{-6}$	14	$1·8 \cdot 10^{-6}$	1·78
0·248	0·247	$1·4 \cdot 10^{-6}$	2	$0·1 \cdot 10^{-6}$	$3·0 \cdot 10^{-6}$	2	$0·6 \cdot 10^{-6}$	2·14
0·487	0·487	$5·8 \cdot 10^{-6}$	4	$0·1 \cdot 10^{-6}$	$11·2 \cdot 10^{-6}$	3	$0·04 \cdot 10^{-6}$	1·93
1·860	1·860	$30·2 \cdot 10^{-6}$	15	$0·3 \cdot 10^{-6}$	$45·2 \cdot 10^{-6}$	22	$1·9 \cdot 10^{-6}$	1·50
2·426	2·426	$35·6 \cdot 10^{-6}$	20	$1·3 \cdot 10^{-6}$	$66·3 \cdot 10^{-6}$	16	$3·4 \cdot 10^{-6}$	1·86
				Versuche mit gleichen Volumina Sauerstoff und Luft.				
0·954	0·954	$6·9 \cdot 10^{-6}$	45	$0·5 \cdot 10^{-6}$	$12·6 \cdot 10^{-6}$	15	$0·5 \cdot 10^{-6}$	1·83
				Versuche mit Luft.				
0·954	0·954	$1·6 \cdot 10^{-6}$	9	$0·0 \cdot 10^{-6}$	$2·67 \cdot 10^{-6}$	9	$0·07 \cdot 10^{-6}$	1·67

Tabelle 6. Die Konstante k_1.

1	2	3 (20°)	4	5	6 (30°)	7	8	9
				Versuche mit Sauerstoff.				
0·954	0·954	$19·5 \cdot 10^{-4}$	16	$2·7 \cdot 10^{-4}$	$50·6 \cdot 10^{-4}$	4	$6·3 \cdot 10^{-4}$	2·60
0·954	1·910	$29·0 \cdot 10^{-4}$	6	$3·5 \cdot 10^{-4}$	$69·3 \cdot 10^{-4}$	8	$3·9 \cdot 10^{-4}$	2·39
0·954	2·861	$32·1 \cdot 10^{-4}$	5	$1·9 \cdot 10^{-4}$	$94·4 \cdot 10^{-4}$	38	$9·7 \cdot 10^{-4}$	2·94
1·786	0·915	$39·5 \cdot 10^{-4}$	16	$3·8 \cdot 10^{-4}$	$120·0 \cdot 10^{-4}$	28	$5·5 \cdot 10^{-4}$	3·00
2·619	0·873	$47·3 \cdot 10^{-4}$	6	$2·1 \cdot 10^{-4}$	$131·0 \cdot 10^{-4}$	9	$10·7 \cdot 10^{-4}$	2·79
1·860	1·860	$67·5 \cdot 10^{-4}$	10	$5·4 \cdot 10^{-4}$	$108·0 \cdot 10^{-4}$	14	$9·1 \cdot 10^{-4}$	1·60
2·426	2·426	$60·5 \cdot 10^{-4}$	13	$7·0 \cdot 10^{-4}$	$123·0 \cdot 10^{-4}$	10	$7·7 \cdot 10^{-4}$	2·03

Tabelle 6 (Fortsetzung).

1	2	3 (20°)	4	5	6 (30°)	7	8	9
Versuche mit gleichen Volumina Sauerstoff und Luft.								
0·954	0·954	$12·3 \cdot 10^{-4}$	30	$1·0 \cdot 10^{-4}$	$25·6 \cdot 10^{-4}$	10	$2·3 \cdot 10^{-4}$	2·08
Versuche mit Luft.								
0·954	0·954	$6·2 \cdot 10^{-4}$	6	$0·4 \cdot 10^{-4}$	$20·8 \cdot 10^{-4}$	6	$1·4 \cdot 10^{-4}$	3·36

Die Temperaturkoeffizienten variieren sehr stark, aber anscheinend nach bestimmten Regeln. Es liegt ausserhalb der Aufgabe dieser Abhandlung, dies näher zu diskutieren.

6. Die Bestrahlungsversuche.

1. Die experimentelle Methode.

Die Messungen wurden mit Hilfe eines grossen Monochromators für Ultraviolett (von A. Hilger, London) durchgeführt. Seine mittlere Lichtstärke betrug $f:4·5$. Als Lichtquelle diente eine senkrecht umgekippte Quarz-Quecksilberdampflampe (von Heraeus) für 220 Volt, 3 Ampere. Die Strahlung wurde mittelst eines doppelten Quarzkondensors auf den Spalt konzentriert. Der Eintrittspalt wurde zwischen 1·22 und 0·038 mm geändert, teils um die betreffende Linie genügend rein zu erhalten, teils um die Energie für die einzelne Linie zu variieren.

Zur Aufnahme der zu untersuchenden Lösung diente eine Kuvette mit Vorderwand aus Bergkristall, vom Inhalt 7·5 ccm und mit der Schichtdicke 1·0 cm. Die Kuvette war in einem Zinkkasten eingekittet, der als Wasserbad diente, um die Temperatur kontrollieren und einigermassen konstant halten zu können. Da die Temperaturkoeffizienten der beiden Dunkelreaktionen bekannt sind, konnte eine entsprechende Korrektion angebracht werden, und die Ergebnisse zeigen denn auch, dass die übrigen Versuchsfehler so gross sind, dass der voraussichtlich sehr kleine Temperaturkoeffizient der Lichtreaktion[1]) ohne jede Bedeutung ist. Die Temperatur änderte sich während eines Versuchs um 1, höchstens 2 Grad, und das Mittel aus den beiden Ablesungen am Anfang und am Ende des Versuches wurde für die Rechnung benutzt.

Der Zinkkasten wurde so weit hinter dem Ausgangsspalt des Monochromators aufgestellt, dass der divergierende Lichtbündel ein wenig

[1]) Der von Herrn Plotnikow [Zeitschr. f. physik. Chemie **58**, 239 (1907); **64**, 223 (1908)] berechnete Wert hat keine Bedeutung, weil er weder die voran besprochene analytische Fehlerquelle, noch die Bedeutung der stärkeren Zunahme des Jods für die abzuziehende Dunkelreaktion (siehe S. 249) gekannt hat.

grösser als der der Vorderfläche der Küvette war. Die gesamte Vorderfläche der Lösung wurde somit bestrahlt, was eine absolute Notwendigkeit ist[1]), wenn die photochemische Ausbeute gemessen werden soll.

Die Flüssigkeit wurde während der Bestrahlung mit Hilfe des zu verwendeten Gases (Sauerstoff, Luft oder eine Mischung beider) kräftig durchgerührt. Der Sauerstoff wurde aus Kaliumchlorat und Manganperoxyd dargestellt, stand nach der Herstellung wenigstens 20 Stunden ruhig hin, und wurde bei der Zuleitung mit Kaliumjodidlösung gewaschen.

Für die Energiemessung wurde an Stelle des Zinkkastens ein Thermoelement [von A. Hilger, London, Konstruktion von E. S. Johansen[2])] derart eingesetzt, dass die Lötstellen des Thermoelementes genau an die gleiche Stelle kamen, wo vorher die Vorderfläche der Lösung gewesen war. Die Stromstärke wurde mittels eines Galvanometers, mit Spiegel und Fernrohr gemessen. Zwischen Thermoelement und Monochromator wurde dann ein Kasten eingeschoben, der seitlich eine kleine Glühlampe für 6 Volt, die mit 2 Akkumulatoren brannte, enthielt, deren Strahlung mit Hilfe eines festen Spiegels in das Thermoelement reflektiert wurde. Diese Lampe diente als Zwischenstufe für die absolute Empfindlichkeitsbestimmung des Thermoelementes. Vor und nach jedem Bestrahlungsversuch wurde der Ausschlag des Galvanometers sowohl für die Strahlung der Glühlampe als auch für die Arbeitsstrahlung des Monochromators gemessen, wobei jedesmal sechs Ablesungen gemacht wurden. Mit passenden Zwischenräumen (etwa 1 Monat) wurde dann das ganze System (Thermoelement und Glühlampenkasten) auf eine optische Bank übergeführt, eine Hefner-Lampe in 1 Meter Abstand von den Lötstellen aufgestellt, und sowohl die Glühlampenstrahlung als die Hefner-Strahlung gemessen. In dieser Weise gelang es, von unkontrollierbaren Änderungen der Empfindlichkeit, entweder des Thermoelementes oder des Galvanometers, die früher ziemlich viel gestört hatten, frei zu werden. Als Energiewerte (E) sind aufgeführt die Mittelwerte aus den Messungen vor und nach jedem Bestrahlungsversuch, welche Messungen übrigens stets sehr wenig voneinander abwichen.

Bei sehr kleinen Intensitäten (die Wellenlängen 280 und 254 $\mu\mu$, sowie einige von den Versuchen mit 366 $\mu\mu$) reichte die Empfindlichkeit des Messsystems nicht für die direkte Energiemessung aus. Das Thermoelement wurde dann direkt hinter dem Austrittsspalt des Mono-

[1]) Det Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Math.-fys. Medd. II, 3 (1920).

[2]) Ann. d. Physik [4] **33**, 517 (1910).

chromators eingesetzt und der dort gemessene Ausschlag mit Hilfe eines Faktors umgerechnet, der durch entsprechende Messungen mit 313 $\mu\mu$ gewonnen war.

Ein Bestrahlungsversuch gestaltete sich dann folgendermassen. Die abgewogene Menge Kaliumjodid wurde in die abgemessene Salzsäure eingetragen, die vorher so weit vorgewärmt war, dass die Lösung einigermassen die Temperatur des Wassers im Zinkkasten annahm. Die Lösung wurde darauf, aus später zu erwähnenden Gründen, meistens eine passende Zeit mit Tageslicht vorbestrahlt.

Inzwischen wurden die Galvanometerablesungen für die Glühlampe und die Monochromatorstrahlung ausgeführt. Das Thermoelement wurde mit dem Zinkkasten vertauscht, die Temperatur des Wassers abgelesen und etwa 5·5 ccm Lösung in die Kuvette eingefüllt. Unmittelbar darauf wurden 5·00 ccm der gleichen Lösung für die Titrierung abgemessen. Dann wurde der Sauerstoff- (oder Luft-) Strom eingeleitet und gleich darauf mit der Bestrahlung begonnen. Darauf folgte die Titrierung der ursprünglichen Lösung. Nach Verlauf von 50 Minuten wurde die Bestrahlung abgebrochen, gleich darauf 5·00 ccm Lösung ausgenommen und titriert, und schliesslich die Temperatur nochmals abgelesen und die beiden Ablesungsreihen des Thermoelementes wiederholt.

2. Die Resultate.

In den folgenden Tabellen bedeuten:

f = den Absorptionsfaktor (siehe später);
E = die auf 5 qcm Fläche während 50 Minuten eingefallene Energie in Erg;
T = die mittlere Temperatur;
c_0 = die anfängliche Jodmenge in Grammolekeln pro 5 ccm;
c_L = die schliessliche Jodmenge in Grammolekeln pro 5 ccm;
$50k$ = die infolge der Dunkelreaktion (1) gebildete Jodmenge in Grammolekeln pro 5 ccm;
$50k_1c$ = die infolge der Dunkelreaktion (2) gebildete Jodmenge in Grammolekeln pro 5 ccm;
L = die infolge der Bestrahlung gebildete Jodmenge in Grammmolekeln pro 5 ccm;
K = den photochemischen Induktionsfaktor (siehe später);
$L_{ber.}$ = die mit Hilfe der Mittelwerte von K berechneten Jodmengen;
Q = den Einquantenbruch (siehe später).

Für die Berechnung des Einflusses der Dunkelreaktion (2) — $50k_1c$ — wurde für c die mittlere Jodkonzentration während der Bestrahlung,

gleich $(c_0 + c_L) : 2$, eingeführt. L wird als Differenz zwischen c_L und $(c_0 + 50k + 50k_1 c)$ gefunden, wobei also Additivität von Licht- und Dunkelreaktion angenommen wird.

Versuche mit Sauerstoff.

Tabelle 7.

Wellenlänge 436.

$E \cdot 10^{-5}$	T	$c_0 \cdot 10^7$	$c_L \cdot 10^7$	$50k \cdot 10^7$	$50k_1 c \cdot 10^7$	$L \cdot 10^7$	K	$L \cdot 10^7$ ber.	Q
0·955 *KJ*, 0·239 *HCl*, $f = 7{\cdot}68$.									
18·0	20·6	58·3	149·0	13·8	—	76·9	38·5	77	0·30
17·4	17·1	60·7	149·0	11·5	—	76·8	38·7	77	0·31
							38·6		
0·954 *KJ*, 0·954 *HCl*, $f = 7{\cdot}44$.									
20·0	19·0	47·0	242·3	39·5	12·9	142·9	67	151	0·29
19·0	21·9	44·0	314·9	45·5	21·0	204·4	96	152	0·30
18·7	18·8	54·3	232·6	39·0	12·5	126·8	60	149	0·30
14·3	19·4	36·4	215·3	40·3	11·6	127·0	64	141	0·38
14·2	19·5	81·3	272·6	40·5	16·4	134·4	67	143	0·38
							71		
0·954 *KJ*, 2·861 *HCl*, $f = 7{\cdot}66$.									
19·2	18·8	70·3	430·1	89·5	35·3	235·0	110	233	0·30
18·0	18·0	58·8	403·7	86·3	30·0	228·6	108	230	0·32
							109		
0·248 *KJ*, 0·989 *HCl*, $f = 8{\cdot}34$.									
22·7	19·4	28·6	60·7	17·0	—	15·1	7·2	15·0	0·25
21·3	17·8	27·0	60·7	15·0	—	18·7	8·9	14·9	0·27
17·5	18·6	60.2	85·9	16·0	—	9·7	4·6	14·8	0·32
17·1	17·1	27·2	57·0	14·3	—	15·5	7·7	14·4	0·32
							7·1		
2·619 *KJ*, 0·873 *HCl*, $f = 6{\cdot}38$.									
19·0	17·6	90·0	284·4	37·0	34·4	123·0	61	129	0·29
17·8	20·1	47·8	259·1	42·8	36·6	131·9	66	126	0·30
							63		
0·248 *KJ*, 0·247 *HCl*, $f = 8{\cdot}46$.									
12·0	18·5	58·0	65·4	2·9	—	4·5	2·4	4·5	0·42
11·5	17·6	42·5	49·7	2·7	—	4·5	2·4	4·5	0·43
							2·4		
1·860 *KJ*, 1·860 *HCl*, $f = 6{\cdot}99$.									
17·6	18·2	43·2	329·4	70·3	57·8	158·3	80	146	0·30
11·5	18·5	36·1	279·3	71·0	49·6	122·4	68	132	0·42
							74		

Tabelle 8. Wellenlänge 405.

$E \cdot 10^{-5}$	T	$c_0 \cdot 10^7$	$c_L \cdot 10^7$	$50k \cdot 10^7$	$50k_1c \cdot 10^7$	$L \cdot 10^7$	K	$L \cdot 10^7$ ber.	Q
0·955 *KJ*, 0·239 *HCl*, $f = 3·65$.									
10·8	19·9	41·1	106·2	13·3	—	51·8	34	56	0·41
10·7	19·3	43·9	116·1	12·8	—	59·4	39	56	0·42
							36		
0·954 *KJ*, 0·954 *HCl*, $f = 3·20$.									
12·0	19·9	34·5	185·3	41·3	10·7	98·8	56	105	0·42
10·7	19·8	31·8	179·5	41·0	10·1	96·6	57	101	0·46
10·4	21·7	31·9	205·4	45·3	13·6	114·6	68	101	0·47
							60		
0·954 *KJ*, 2·861 *HCl*, $f = 3.17$.									
11·9	22·1	40·6	334·6	105·8	37·8	150·4	84	163	0·44
11·3	20·7	49·8	354·3	98·8	35·0	170·7	97	160	0·45
							91		
0·248 *KJ*, 0·989 *HCl*, $f = 3·78$.									
10·8	18·8	31·3	63·2	16·3	—	15·6	8·5	14·9	0·50
10·3	18·1	59·0	88·4	15·5	—	13·9	7·7	14·6	0·51
							8·1		
2·619 *KJ*, 0·873 *HCl*, $f = 2·61$.									
11·2	20·8	40·3	218·4	44·5	33·0	100·6	64	104	0·41
11·0	20·1	26·5	204·3	42·8	27·4	107·6	68	104	0·42
							66		
0·248 *KJ*, 0·247 *HCl*, $f = 3·88$.									
12·3	20·3	26·7	35·0	3·3	—	5·0	2·7	4·9	0·44
11·1	20·7	28·9	36·9	3·5	—	4·5	2·5	4·7	0·47
							2·6		
1·860 *KJ*, 1·860 *HCl*, $f = 3·12$.									
12·0	20·9	51·0	296·3	78·3	61·0	106·0	65	108	0·40
10·8	21·1	48·8	296·1	79·0	61·2	107·3	67	105	0·43
							66		

Tabelle 9. Wellenlänge 366.

$E \cdot 10^{-5}$	T	$c_0 \cdot 10^7$	$c_L \cdot 10^7$	$50k \cdot 10^7$	$50k_1c \cdot 10^7$	$L \cdot 10^7$	K	$L \cdot 10^7$ ber.	Q
0·955 *KJ*, 0·05 *HCl*.									
46	22·2	16·0	60·5	5·8	—	38·7	—	—	—
41	18·3	7·1	60·8	5·0	—	48·7	—	—	—
37	18·1	17·6	60·1	5·0	—	37·5	—	—	—

Tabelle 9 (Fortsetzung).

$E \cdot 10^{-5}$	T	$c_0 \cdot 10^7$	$c_L \cdot 10^7$	$50k \cdot 10^7$	$50k_1c \cdot 10^7$	$L \cdot 10^7$	K	$L \cdot 10^7$ ber.	Q
				0·955 *KJ*, 0·125 *HCl*.					
47	17·5	11·8	70·3	7·3	—	51·2	—	—	—
46	21·2	23·1	83·6	8·5	—	52·0	—	—	—
31	21·2	10·5	70·9	8·5	—	51·9	—	—	—
				0·955 *KJ*, 0·239 *HCl*, $f = 1·05$.					
46	21·1	14·7	102·5	14·0	—	73·8	43	63	0·12
34	19·4	32·7	100·6	13·0	—	54·9	32	63	0·16
30	18·4	11·2	84·9	12·3	—	61·4	37	62	0·18
							37		
				0·954 *KJ*, 0·478 *HCl*, $f = 1·02$.					
43	20·0	14·1	116·6	23·8	—	78·7	45	77	0·13
40	21·8	30·5	139·9	25·8	—	83·6	47	78	0·14
32	19·0	21·4	116·2	22·8	—	72·0	41	77	0·18
							44		
				0·954 *KJ*, 0·954 *HCl*, $f = 1·00$.					
48	20·0	6·3	152·1	41·5	7·8	96·5	53	101	0·12
44	19·0	9·7	147·5	39·5	7·0	91·3	51	101	0·13
38	19·4	21·6	166·1	40·3	8·6	95·6	52	103	0·16
36	20·0	13·9	162·5	41·5	8·6	98·5	54	102	0·16
34	18·4	31·2	200·0	38·3	9·6	120·9	65	104	0·18
33	19·1	55·9	213·7	39·8	12·2	105·8	57	104	0·18
31	22·0	34·7	202·8	46·0	14·0	108·1	59	104	0·19
24	18·1	37·8	191·0	37·5	9·3	106·4	58	102	0·24
23	17·6	31·1	182·8	36·8	8·2	106·7	59	102	0·25
23	19·8	30·3	190·1	41·0	10·6	108·2	59	102	0·25
22	20·8	70·2	213·5	43·3	14·9	85·1	46	103	0·27
13	19·1	42·1	175·2	39·8	9·8	83·5	51	92	0·41
12	21·6	49·6	189·8	45·0	13·6	81·6	50	90	0·43
7·2	20·7	31·5	134·9	43·0	8·7	51·7	40	72	0·58
6·8	21·5	46·6	148·4	44·8	11·0	46·0	37	70	0·59
3·4	21·1	29·6	137·3	44·0	9·1	54·6	68	45	0·76
3·4	21·4	33·6	126·5	44·5	9·0	39·4	49	45	0·76
3·4	21·7	9·1	105·7	45·3	6·6	44·7	57	45	0·76
1·4	19·7	45·9	117·0	40·8	7·7	22·6	59	22	0·90
1·4	20·1	10·0	93.0	41·8	5·1	36·1	95	21	0·87
							56		
				0·954 *KJ*, 1·910 *HCl*, $f = 1·01$.					
40	17·7	19·1	216·3	71·3	14·0	111·9	61	111	0·15
39	19·0	14·5	208·6	74·8	14·8	104·5	56	111	0·15
37	18·6	15·4	221·7	73·8	15·3	117·2	63	111	0·16
							60		
				0·954 *KJ*, 2·861 *HCl*, $f = 1·02$.					
50	18·2	30·6	268·9	86·8	19·8	131·7	69	145	0·12
45	18·5	16·7	270·1	88·3	19·6	145·5	77	144	0·14
41	18·8	17·1	283·8	89·5	21·2	156·0	82	144	0·15
							76		

Tabelle 9 (Fortsetzung).

$E \cdot 10^{-5}$	T	$c_0 \cdot 10^7$	$c_L \cdot 10^7$	$50k \cdot 10^7$	$50k_1 c \cdot 10^7$	$L \cdot 10^7$	K	$L \cdot 10^7$ ber.	Q
0·248 *KJ*, 0·989 *HCl*, $f = 1·08$.									
48	19·4	20·0	62·0	17·0	—	25·0	13·4	25	0·13
44	19·5	25·4	69·7	17·3	—	27·0	14·3	26	0·14
34	22·5	21·8	66·6	21·3	—	23·0	13·1	24	0·17
							13·6		
0·490 *KJ*, 0·977 *HCl*, $f = 1·04$.									
49	17·1	33·3	159·8	32·5	—	94·0	50	95	0·12
48	19·7	5·8	133·2	37·5	—	89·9	49	92	0·12
38	22·1	22·5	160·8	42·5	—	95·8	51	94	0·16
							50		
1·786 *KJ*, 0·915 *HCl*, $f = 0·96$.									
45	18·8	13·7	190·0	41·0	17·8	117·5	68	110	0·12
41	19·3	10·9	170·8	41·8	16·8	102·1	59	109	0·14
38	18·2	19·7	186·6	40·0	16·9	109·9	63	110	0·15
							63		
2·619 *KJ*, 0·873 *HCl*, $f = 0·91$.									
46	20·3	21·1	196·7	43·3	26·5	105·8	65	106	0·11
41	17·4	55·7	207·0	36·5	23·7	91·1	55	107	0·13
40	18·1	21·3	204·0	38·0	21·9	122·8	75	106	0·13
							65		
0·248 *KJ*, 0·247 *HCl*, $f = 1·04$.									
44	23·2	13·3	25·8	4·3	—	8·2	4·4	7·7	0·14
40	19·7	2·3	12·8	3·3	—	7·2	4·2	7·0	0·14
38	24·1	3·1	14·1	4·5	—	6·5	3·8	7·0	0·14
							4·1		
0·487 *KJ*, 0·487 *HCl*, $f = 1·02$.									
46	19·0	39·9	105·7	13·5	—	51·3	27	58	0·14
45	19·2	28·1	103·8	13·8	—	61·9	32	58	0·14
39	17·9	8·0	79·8	12·8	—	59·0	31	57	0·16
							30		
1·860 *KJ*, 1·860 *HCl*, $f = 0·98$.									
42	19·6	14·6	249·5	74·3	43·9	116·7	68	109	0·13
40	21·2	21·2	252·0	79·3	48·8	102·7	60	109	0·14
38	18·5	20·8	238·3	71·1	40·8	105·6	62	109	0·14
							63		
2·426 *KJ*, 2·426 *HCl*.									
44	19·7	34·3	308·3	87·3	50·7	136·0	—	—	—
42	17·4	45·4	293·0	75·8	42·6	129·2	—	—	—
40	18·0	23·3	256·3	78·5	36·9	117·6	—	—	—

Tabelle 10. Wellenlänge 313.

$E \cdot 10^{-5}$	T	$c_0 \cdot 10^7$	$c_L \cdot 10^7$	$50k \cdot 10^7$	$50k_1c \cdot 10^7$	$L \cdot 10^7$	K	$L \cdot 10^7$ ber.	Q
0·955 *KJ*, 0·239 *HCl*, $f = 1{\cdot}73$.									
15·7	19·7	30·4	102·7	13·5	—	58·8	43	54	0·33
15·9	20·7	30·7	92·7	13·8	—	48·2	36	53	0·32
							39		
0·954 *KJ*, 0·954 *HCl*, $f = 1{\cdot}61$.									
17·2	20·1	47·8	193·3	41·8	12·0	91·7	59	100	0·34
17·1	21·2	27·1	190·3	44·3	12·0	106·9	70	99	0·34
							65		
0·954 *KJ*, 2·861 *HCl*, $f = 1{\cdot}68$.									
16·4	19·9	62·5	306·5	94·3	29·4	120·3	78	132	0·35
15·8	19·5	36·4	296·0	92·8	25·3	141·5	93	130	0·36
							86		
0·248 *KJ*, 0·989 *HCl*, $f = 1{\cdot}70$.									
15·6	18·6	20·0	45·9	16·0	—	9·9	6·7	14·6	0·36
15·0	17·4	19·2	47·7	14·8	—	13·7	9·4	14·5	0·37
14·9	18·3	17·9	53·3	15·5	—	19·9	13·6	14·5	0·37
							9·9		
2·619 *KJ*, 0·873 *HCl*, $f = 1{\cdot}68$.									
15·2	18·6	35·9	182·7	39·0	22·2	85·6	64	89	0·33
15·0	18·6	30·6	184·8	39·0	21·9	93·3	70	89	0·33
							67		
0·248 *KJ*, 0·247 *HCl*, $f = 1{\cdot}63$.									
14·9	20·1	23·6	32·0	3·3	—	5·1	3·4	6·6	0·38
14·4	18·2	9·8	21·2	2·8	—	8·6	5·9	6·4	0·38
14·0	22·2	18·7	28·5	4·0	—	5·8	4·0	6·4	0·39
							4·4		
1·860 *KJ*, 1·860 *HCl*, $f = 1{\cdot}73$.									
15·2	17·5	33·0	225·3	68·3	38·7	85·3	62	82	0·34
14·7	20·5	36·4	241·1	77·0	47·9	79·8	58	83	0·35
							60		

Tabelle 11. Wellenlänge 280.

$E \cdot 10^{-5}$	T	$c_0 \cdot 10^7$	$c_L \cdot 10^7$	$50k \cdot 10^7$	$50k_1c \cdot 10^7$	$L \cdot 10^7$	K	$L \cdot 10^7$ ber.	Q
0·955 *KJ*, 0·239 *HCl*, $f = 1{\cdot}08$.									
2·5	22·0	40·0	78·1	14·5	—	23·6	50	27	0·80
2·3	22·5	32·2	76·6	15·0	—	29·4	66	26	0·81
							58		

Tabelle 11 (Fortsetzung).

$E \cdot 10^{-5}$	T	$c_0 \cdot 10^7$	$c_L \cdot 10^7$	$50k \cdot 10^7$	$50k_1 c \cdot 10^7$	$L \cdot 10^7$	K	$L \cdot 10^7$ ber.	Q
			0·954 *KJ*, 0·954 *HCl*, $f = 1{\cdot}01$.						
3·3	19·6	41·6	128·1	40·8	8·0	37·7	63	36	0·76
2·5	22·7	31·7	115·9	47·5	9·4	27·3	57	29	0·81
2·3	22·1	29·5	111·0	46·3	8·4	26·8	59	27	0·82
							60		
			0·954 *KJ*, 2·861 *HCl*, $f = 1{\cdot}14$.						
2·7	21·3	45·6	217·7	101·8	24·4	45·9	91	43	0·78
2·5	22·2	37·1	206·4	106·5	24·9	37·9	80	41	0·79
							86		
			0·248 *KJ*, 0·989 *HCl*, $f = 0{\cdot}92$.						
3·0	22·0	45·9	72·0	20·5	—	5·6	10·0	5·5	0·78
2·9	21·8	23·4	49·0	20·3	—	5·3	9·8	5·3	0·78
							9·9		
			2·619 *KJ*, 0·873 *HCl*, $f = 1{\cdot}19$.						
2·9	19·8	30·1	129·5	42·0	18·4	39·0	75	36	0·76
2·6	19·0	53·5	143·6	40·0	20·9	29·2	61	33	0·78
							68		
			0·248 *KJ*, 0·247 *HCl*, $f = 0{\cdot}95$.						
2·8	20·3	21·3	27·7	3·5	—	2·9	5·6	2·5	0·78
2·7	20·1	14·8	20·3	3·5	—	2·0	4·0	2·4	0·79
							4·8		
			1·860 *KJ*, 1·860 *HCl*, $f = 1{\cdot}16$.						
2·8	19·8	31·6	150·1	74·2	30·4	13·9	27	15·0	0·77
2·7	20·0	51·4	182·8	75·5	39·6	16·3	33	14·6	0·78
							30		
			2·426 *KJ*, 2·426 *HCl*.						
3·3	19·3	44·2	183·0	85·3	32·7	20·8	—	—	—
2·6	20·9	45·4	210·1	94·0	41·2	29·5	—	—	—
2·6	20·5	25·3	181·4	91·8	32·5	31·8	—	—	—
2·6	19·6	43·7	204·4	86·8	36·5	37·4	—	—	—

Tabelle 12. Wellenlänge 254.

$E \cdot 10^{-5}$	T	$c_0 \cdot 10^7$	$c_L \cdot 10^7$	$50k \cdot 10^7$	$50k_1 c \cdot 10^7$	$L \cdot 10^7$	K	$L \cdot 10^7$ ber.	Q
			0·954 *KJ*, 0·954 *HCl*.						
5·9	20·6	27·3	107·5	42·5	7·1	30·6	—	—	—

Versuche mit gleichen Volumina Sauerstoff und Luft.

Tabelle 13. 0·954 *KJ*, 0·954 *HCl*.

$E \cdot 10^{-5}$	T	$c_0 \cdot 10^7$	$c_L \cdot 10^7$	$50k \cdot 10^7$	$50k_1c \cdot 10^7$	$L \cdot 10^7$	K	$L \cdot 10^7$ ber.	Q
				Wellenlänge 366, $f = 1{\cdot}00$.					
49	19·3	31·4	142·3	16·5	5·2	89·2	49	95	0·12
43	21·1	23·2	149·0	18·5	5·8	101·5	56	95	0·14
41	20·9	23·6	142·7	18·3	5·5	95·3	52	95	0·14
							52		
				Wellenlänge 280, $f = 1{\cdot}01$.					
2·6	20·2	34·9	83·2	17·5	3·7	27·1	55	26	0·80
2·5	20·5	32·3	77·4	17·8	3·5	23·8	50	26	0·81
							52		

Versuche mit Luft.

Tabelle 14. 0·954 *KJ*, 0·954 *HCl*.

$E \cdot 10^{-5}$	T	$c_0 \cdot 10^7$	$c_L \cdot 10^7$	$50k \cdot 10^7$	$50k_1c \cdot 10^7$	$L \cdot 10^7$	K	$L \cdot 10^7$ ber.	Q
				Wellenlänge 436, $f = 7{\cdot}44$.					
22·5	18·9	26·7	72·8	3·8	1·3	41·0	20	46	0·25
21·8	19·5	26·7	82·5	3·9	1·6	50·3	25	46	0·25
							22		
				Wellenlänge 405, $f = 3{\cdot}20$.					
13·2	17·8	37·2	66·0	3·6	1·2	24·0	13·4	26	0·39
10·7	18·7	49·2	81·7	3·8	1·7	27·0	16·2	25	0·45
							14·8		
				Wellenlänge 366, $f = 1{\cdot}00$.					
46	22·2	23·6	73·8	4·5	2·0	43·7	25	41	0·12
43	20·6	39·0	82·6	4·1	2·0	37·5	21	41	0·13
40	20·6	26·0	72·4	4·1	1·6	40·7	23	41	0·14
							23		
				Wellenlänge 313, $f = 1{\cdot}61$.					
13·6	20·9	30·5	63·4	4·2	1·6	27·1	20	27·1	0·38
12·3	20·0	31·5	63·9	4·0	1·5	26·9	20	26·9	0·41
							20		
				Wellenlänge 280, $f = 1{\cdot}01$.					
2·6	21·9	38·6	49·3	4·4	1·7	4·6	9·3	4·6	0·80
2·1	21·1	47·6	57·6	4·2	1·9	3·9	9·4	3·9	0·83
							9·3		

7. Die Berechnung der Versuchsergebnisse.

Die Grundlagen der Berechnung.

Die Messungen für die etwa 1 norm. Lösungen (0·955 *KJ*, 0·955 *HCl*) und 366 $\mu\mu$ sind in Fig. 7 eingezeichnet, wobei die Energiewerte als Abszissen, die durch Bestrahlung gebildeten Jodmengen als Ordinaten aufgeführt sind. Vor allem fällt dann das merkwürdige Verhalten in die Augen, dass der photochemische Umsatz für die Wellenlänge 366 $\mu\mu$ bei einer gewissen Energie ($23 \cdot 10^5$ Erg) einen Höchstwert erreicht, der bei weiterer Energiezufuhr nicht mehr steigt. Ein ähnliches Verhalten ist, soweit mir bekannt, bisher nur in drei Fällen bekannt gewesen. Erstens bei der Kohlensäureassimilation der grünen Zellen[1]), zweitens bei der Solarisation der photographischen Platte und drittens bei der Reduktion von Ferrioxalat, wo auch Solarisation eintritt, wenn das gebildete Ferrosalz durch Zusatz von Merkurichlorid„ entwickelt" wird"[2]). Während der letztgenannte Fall auf einen durch die starke Bestrahlung hervorgerufenen Sauerstoffmangel zurückgeführt werden konnte, stehen die beiden erstgenannten Erscheinungen noch unerklärt da.

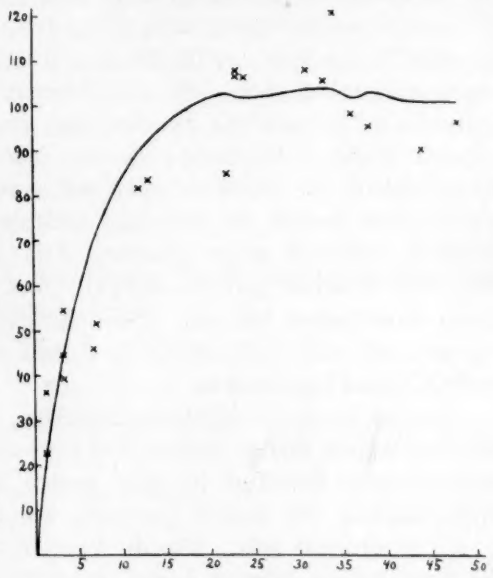


Fig. 7.

Im Falle der Jodwasserstoffoxydation liegt die Auffassung natürlich am nächsten, dass der Sauerstoff bei starken Bestrahlungen so schnell verbraucht wird, dass er nicht genügend schnell nachgeliefert werden kann. Dagegen spricht aber erstens die Tatsache, dass eine Vergrösserung der Rührgeschwindigkeit ohne jeden Einfluss auf die Lichtreaktion ist, wenn erst eine gewisse Geschwindigkeit eingehalten wird. Zweitens zeigt eine leichte Berechnung, dass die Flüssigkeit

[1]) O. Warburg, Zeitschr. f. physik. Chemie **102**, 235 (1922).
[2]) Chr. Winther, Zeitschr. f. wiss. Phot. **8**, 135 (1910).

ausserordentlich viel mehr Sauerstoff enthält, als in jeder Sekunde durch die totale (Licht + Dunkel-) Oxydation verbraucht wird, und drittens zeigen die Messungen für die Wellenlänge 436 $\mu\mu$, dass sehr wohl grössere Werte erreicht werden können.

Die Anknüpfung an das Einsteinsche Äquivalentgesetz ergibt dagegen einen ausgezeichneten Anschluss an die Versuchsergebnisse. Dabei wird vorausgesetzt, dass es, wie ich früher nachgewiesen habe[1], die Trijodionen sind, welche photochemisch wirksam sind.

Während einer gewissen Zeit, z. B. einer Sekunde, ist eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür vorhanden, dass ein bestimmtes Molekül eine gewisse Wellenlänge, z. B. 366 $\mu\mu$, absorbieren kann. Diese Wahrscheinlichkeit ist aber nicht mit Notwendigkeit als eine rein mathematische zu betrachten. Sie lässt sich auch als eine physikalisch bestimmte Wahrscheinlichkeit auffassen, indem sie auf einen bestimmten Energieinhalt des Moleküls oder auf einen bestimmten Zustand des elektrischen Feldes des Moleküls zurückgeführt wird[2]. Mit anderen Worten, während einer gewissen Zeit ist eine bestimmte Anzahl Moleküle in einem solchen Zustand, dass sie die betreffende Wellenlänge absorbieren können. Diese Anzahl ist proportional der Zeit, indem nach und nach sämtliche Moleküle für kurze Zeit diesen speziellen Zustand annehmen.

Ist der Bruchteil sämtlicher Moleküle, die während einer Sekunde die Wellenlänge 366 $\mu\mu$ absorbieren können, erst bekannt, lässt sich der entsprechende Bruchteil für jede andere Wellenlänge berechnen. Er muss nämlich die Anzahl Quanten, welche absorbiert werden, also $\alpha : \nu$, proportional sein. Wie die Versuche zeigen, ist für 366 $\mu\mu$ und die etwa 1 norm. Lösung dieser Bruchteil pro Sekunde gleich 1 : 3000, d. h. sämtliche Moleküle werden im Laufe von 50 Minuten den speziellen Zustand annehmen, was zufällig mit der gewählten Bestrahlungszeit übereinstimmt. Für 50 Minuten, 366 $\mu\mu$ und die etwa 1 norm. Lösung wird der Bruchteil der Moleküle, welche absorbieren, folglich gleich Eins.

Im Versuche mit der grössten verwendeten Energiemenge, $48 \cdot 10^5$ Erg, werden während 50 Minuten im ersten Hundertstel Millimeter absorbiert:

$$\frac{48 \cdot 10^5 \cdot 12000 \cdot 79{\cdot}2 \cdot 10^{-7} \cdot 200 \cdot \ln 10 \cdot 10^{-3}}{6{\cdot}54 \cdot 10^{-27} \cdot 8{\cdot}2 \cdot 10^{14}} = 3{\cdot}92 \cdot 10^{16} \text{ Quanten},$$

[1] Det Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Math.-fys. Medd. II, 2 (1920).
[2] Siehe z. B. F. Weigert, Zeitschr. f. Physik **14**, 395 (1923).

während gleichzeitig im Mittel $4{\cdot}75 \cdot 10^{15}$ Moleküle, die nach und nach alle absorbieren, vorhanden sind. Es werden also durchschnittlich 8·2 Quanten von jedem Molekül absorbiert.

Ich nehme nun an, dass nur diejenigen Trijodionen, welche ein Lichtquant aufnehmen, dabei derart erregt werden, dass sie entweder direkt oder indirekt eine Bildung von Jod veranlassen, wogegen Trijodionen, welche zwei oder mehrere Quanten aufnehmen, dabei nicht in diesem Sinne aktiviert werden.

Zur Berechnung betrachten wir eine unendlich dünne, senkrechte Schicht im Innern der Flüssigkeit. Die Dicke der Schicht sei ∂x, ihr Abstand von der vorderen Wand x, ihr Inhalt von (während 50 Minuten absorbierende) Trijodionen $n\partial x$. Ist die gesamte Schichtdicke d und die Konzentration der Lösung an Jod c, so ist, wenn N die Avogadrosche Zahl, $6 \cdot 10^{23}$, ist:

$$n\partial x = \frac{cN\partial x}{200d \cdot f},$$

wenn die ganze Flüssigkeit den Raum von 5 ccm einnimmt. d ist gleich 1 cm. f ist nach obigem gleich

$$\frac{\alpha_{366}}{\nu_{366}} : \frac{\alpha_\lambda}{\nu_\lambda},$$

wo α_{366} für die etwa 1 norm. Lösung gilt, α_λ und ν_λ für die betreffende andere Wellenlänge.

In den ersten x cm werden absorbiert

$$E(1 - 10^{-\alpha c x}),$$

wo α den Extinktionskoeffizient des Jods bedeutet. In der Schicht ∂x wird also absorbiert:

$$\frac{E \cdot 10^{-\alpha c x}\, \alpha c \cdot \ln 10 \cdot \partial x}{h\nu} = m\partial x,$$

wobei E in Lichtquanten ausgedrückt worden ist. Auf jedes der $n\partial x$ Trijodionen fällt dann durchschnittlich $m : n$ Quanten, und die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein Trijodion ein Quant absorbieren soll, ist gleich

$$e^{-\frac{m}{n}} \cdot \frac{m}{n}.$$

Da $n\partial x$ Trijodionen vorhanden sind, werden davon die Anzahl

$$e^{-\frac{m}{n}} \cdot m\partial x$$

je ein Quant absorbieren, und die differentielle Geschwindigkeit der photochemischen Oxydation soll also dem Integral

$$\int_0^d e^{-\frac{m}{n}} \cdot m \, \partial x$$

proportional sein. Durch Einsetzen der Werte erhält man:

$$\partial c = K \int_0^d e^{-\frac{E \cdot 10^{-\alpha c x} \alpha f \cdot \ln 10 \cdot d \cdot 200}{N h \nu}} \cdot \frac{E \cdot 10^{-\alpha c x} \cdot \alpha c \cdot \ln 10}{h \nu} \partial x$$

$$= \frac{K \cdot N}{\alpha \ln 10 \cdot d \cdot 200 \cdot f} \left(e^{-\frac{E \cdot 10^{-\alpha c d} \cdot \alpha \cdot f \cdot \ln 10 \cdot d \cdot 200}{N h \nu}} - e^{-\frac{E \cdot \alpha \cdot f \cdot \ln 10 \cdot d \cdot 200}{N h \nu}} \right).$$

Diese Gleichung lässt sich nicht integrieren. Da die gemessene totale Oxydation aber höchstens 0·7 % des überhaupt möglichen Umsatzes betragen hat, darf man mit genügender Annäherung die Differentiale als endliche Grössen behandeln, also $\partial c = L \cdot N$ setzen. Die Formel wird dann:

$$L = \frac{K}{\alpha \ln 10 \cdot d \cdot 200 \cdot f} \left(e^{-\frac{E \cdot 10^{-\alpha c d} \cdot \alpha \cdot f \cdot \ln 10 \cdot d \cdot 200}{N h \nu}} - e^{-\frac{E \cdot \alpha \cdot f \cdot \ln 10 \cdot d \cdot 200}{N h \nu}} \right).$$

In den meisten Versuchen ist die Absorption vollständig gewesen, was durch angemessene Vorbestrahlung mit Tageslicht erreicht wurde. Die Formel wird dann:

$$L = \frac{K}{\alpha \ln 10 \cdot d \cdot 200 \cdot f} \left(1 - e^{-\frac{E \cdot \alpha \cdot f \cdot \ln 10 \cdot d \cdot 200}{N h \nu}} \right).$$

Mit Hilfe der letzten Formel — und in ganz vereinzelten Fällen der ersten — sind die in den Tabellen unter K aufgeführten Grössen berechnet worden. Die Werte von f sind dadurch gefunden worden, dass die Extinktionskurven ausgeschnitten und gewogen wurden, um ihre Flächeninhalte zu erhalten. Die für jede Wellenlänge gemessene Extinktion wurde dann mit dem Flächeninhalt der entsprechenden Kurve dividiert, und der Quotient für α_λ in die Formel für f eingesetzt, wobei für α_{366} der entsprechende Quotient für die gleiche Kurve eingesetzt wurde. Die f-Werte sind mit Annäherung von der Jodkonzentration unabhängig.

Man sieht, dass die Grösse K auch bei den Versuchen mit der etwa 1 norm. Lösung bei der Wellenlänge 366 $\mu\mu$ konstant bleibt, obwohl die Energie von $48 \cdot 10^5$ bis $1{\cdot}4 \cdot 10^5$ variiert. Dies ist nur dann

der Fall, wenn eben sämtliche Moleküle während 50 Minuten den absorbierenden Zustand durchlaufen, wobei also der grundlegende Wert von f gefunden wird.

Die aus den Mittelwerten der Konstanten berechneten Jodmengen sind unter „L ber." aufgeführt. Mit Hilfe dieser Werte ist die Kurve in Fig. 7 für die etwa 1 norm. Lösung gezeichnet worden. Die Unregelmässigkeiten in der Kurve rühren von der Verschiedenheit in den mittleren Extinktionen bei den einzelnen Versuchsreihen her.

Ein Vergleich der verschiedenen Werte für K bei einer gegebenen Lösung zeigt, dass die fehlende Temperaturkonstanz ohne jede Bedeutung ist. Für die etwa 1 norm. Lösung und die Wellenlänge 366 $\mu\mu$ (mit Ausnahme der letzten Beobachtung) ergibt sich Tabelle 15:

Tabelle 15.

Temperaturgrenze	Anzahl Werte	Mittelwert von K
17·6—18·5	3	61
18·6—19·5	4	53
19·6—20·5	4	56
20·6—21·5	5	48
21·6—22·5	3	55

Der Einquantenbruch.

Der Grösse

$$\frac{N}{\alpha \ln 10 \cdot d \cdot 200 \cdot f}\left(1 - e^{-\frac{E \cdot \alpha \cdot \ln 10 \cdot d \cdot 200 \cdot f}{N h \nu}}\right)$$

ist die Anzahl Quanten, die von je einem Trijodion absorbiert werden. Durch Multiplikation mit $h\nu$ erhält man die gesamte Energiemenge, die in dieser Weise verteilt wird, und durch Division dieser Grösse mit der einfallenden (und absorbierten) Energiemenge ($E \cdot 10^5$) den Bruchteil dieser Energie, der aktivierend wirkt. Die sodann berechneten Grössen sind in den Tabellen unter Q aufgeführt. Sie zeigen unmittelbar, wie die Ausbeute an Aktivierung mit zunehmender Totalenergie und zunehmender Extinktion abnimmt.

Der photochemische Induktionsfaktor.

Die Grösse K bedeutet die Anzahl Jodionen, die vermittelst eines aktivierten Trijodions oxydiert werden. Sie muss deshalb von der gesamten Energie unabhängig sein, wie es auch der Fall ist. Dagegen konnte man eine Abhängigkeit von der mittleren Jodmenge erwarten.

Eine solche Abhängigkeit ist aber nicht vorhanden, was offenbar darauf beruht, dass die Jodkonzentration sehr klein ist, von der gleichen Grössenordnung wie die Sauerstoffkonzentration. Die Menge der in einem gewissen Augenblick aktivierten Jodmoleküle ist dann gegen die Sauerstoffkonzentration sehr gering, und es ist folglich eine weit grössere Anzahl von Sauerstoffmolekülen (und noch mehr von den übrigen beteiligten) vorhanden, als dem Induktionsfaktor entspricht. Wenn dagegen der Quotient aus der Sauerstoffkonzentration zu der Konzentration der auf einmal aktivierten Moleküle des Sensibilisators von der gleichen Grössenordnung wie der Induktionsfaktor ist, muss dieser mit zunehmender Konzentration des Sensibilisators abnehmen. Ein solcher Fall scheint bei der sensibilisierten Oxydation der Leukoverbindungen[1]) vorzuliegen, wo die Konzentration des sensibilisierenden Farbstoffes von $^1/_{100}$ bis $^1/_{400}$ variiert, also weit grösser ist als die Jodkonzentration in den hier besprochenen Versuchen, so dass das von Gros gefundene Maximum bei einer gewissen Farbstoffkonzentration vielleicht in dieser Weise gedeutet werden kann.

Die Tabelle 16 enthält die Werte von K sowie die Anzahl von Beobachtungen, aus welchen jeder Wert abgeleitet worden ist.

Tabelle 16.

KJ	HCl	436 $\mu\mu$		405 $\mu\mu$		366 $\mu\mu$		313 $\mu\mu$		280 $\mu\mu$		K Mittel	K korr.
		K	Anzahl	K	Anzahl	K	Anzahl	K	Anzahl	K	Anzahl		
Sauerstoff.													
0·955	0·239	39	2	36	2	37	3	39	2	58	2	41	41
0·954	0·478	—	—	—	—	44	3	—	—	—	—	44	44
0·954	0·954	71	5	60	3	56	20	65	2	60	3	60	60
0·954	1·910	—	—	—	—	60	3	—	—	—	—	60	77
0·954	2·861	109	2	91	2	76	3	86	2	86	2	88	91
0·248	0·989	7·1	4	8·1	2	13·6	3	9·9	3	9·9	2	9·6	9·6
0·490	0·977	—	—	—	—	50	3	—	—	—	—	50	50
1·786	0·915	—	—	—	—	63	3	—	—	—	—	63	63
2·619	0·873	63	2	66	2	65	3	67	2	68	2	66	66
0·248	0·247	2·4	2	2·6	2	4·1	3	4·4	3	4·8	2	3·8	3·8
0·487	0·487	—	—	—	—	30	3	—	—	—	—	30	30
1·860	1·860	74	2	66	2	63	3	60	2	30	2	66	66
Sauerstoff + Luft.													
0·954	0·954	—	—	—	—	52	3	—	—	52	2	52	40
Luft													
0·954	0·954	22	2	14·8	2	23	3	20	2	9·3	2	18·3	18·3

[1]) O. Gros, Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 171 (1901).

Die Werte für K für jede besondere Lösung variieren mehr oder weniger, aber unregelmässig mit der Wellenlänge, und der photochemische Induktionsfaktor ist folglich unabhängig von der Wellenlänge[1]). Diese Tatsache wird am einfachsten in folgender Weise gedeutet. Das Trijodion muss auf die Höhe der kritischen Energie (Marcellin) gehoben werden, um sich freiwillig umwandeln zu können. Die durch diese freiwillige Umwandlung abgegebene Energie hat pro Molekül für jede Lösung eine ganz bestimmte Grösse, indem überall das gleiche Umwandlungsprodukt entsteht. Die abgegebene Energie kann folglich auch stets die gleiche sekundäre Wirkung (auf die Jodionen) ausüben, ohne Rücksicht auf die Weise, in welcher die Energie des Trijodions gehoben worden ist.

Beiläufig ergibt sich hieraus, dass die ursprüngliche Energie des Trijodions desto grösser sein muss, je kleiner das absorbierte Quant ist, mit dessen Hilfe die kritische Energie erreicht wird[2]).

Zur Verfügung steht also eine für jede Lösung charakteristische, von der absorbierten Wellenlänge unabhängige Energiegrösse. Die Übertragung dieser Energie vom aktivierten Trijodion auf das Jodion lässt sich, wie ich früher[3]) mehrfach hervorgehoben habe, am einfachsten in Form von (kurzwelliger) Strahlung auffassen. Der Effekt der vom Trijodion ausgestrahlten Energie hängt dann erstens von den Konzentrationen sämtlicher beteiligten Stoffe ab, zweitens von den Extinktionskoeffizienten dieser Stoffe der sekundären Strahlung gegenüber. Denken wir uns ein Trijodion, das von Molekülen eines zweiten Stoffes, z. B. Jodion, von der Konzentration c umgeben ist. Denkt man sich jetzt diese Moleküle dicht um das Trijodion in einer Kugel komprimiert, so wird die Wirkung der vom Trijodion ausgehenden sekundären Strahlung e auf ein entferntes Jodion durch die Grösse

$$e \cdot 10^{-\alpha c^{1/3}}$$

ausgedrückt, wo der Extinktionskoeffizient α für eine bestimmte (unbekannte) Schichtdicke gültig ist. Beim Vorhandensein mehrerer Arten von sekundär absorbierenden Molekülen wird die Formel etwas verwickelter, was aber vorläufig keine Interesse hat.

---

[1]) Die Werte für 280 $\mu\mu$ sind wegen der sehr kleinen Energie dieser Wellenlänge relativ ungenau.

[2]) Siehe z. B. J. A. Christiansen, Reaktionskinetiske Studier S. 36 (Habilit. Schr., dänisch), R. C. Tolman, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 2506 (1920); **45**, 2285 (1923).

[3]) Forh. v. d. 16 skandinav. Naturforskermöde 1916, S. 279, Zeitschr. wiss. Phot. **21**, 178 (1921), Zeitschr. f. physik. Chemie **100**, 566 (1922).

Von diesen Überlegungen ausgehend, wurde die folgende Formel für den photochemischen Induktionsfaktor gefunden:

$$K = 1{\cdot}52 \cdot 10^{8} \cdot c_{KJ}^{4} \cdot c_{HCl}^{0{\cdot}5} \cdot c_{1/4\,O_2}^{0{\cdot}75} \cdot 10^{-4{\cdot}53 \cdot c_{KJ}^{1/3}}.$$

Die Fig. 8 zeigt die berechneten Werte (Kurven) und die korrigierten Mittelwerte der Beobachtungen (Kreuze). Die Übereinstimmung ist bei Änderung der Salzsäure- und Sauerstoffkonzentration sehr gut,

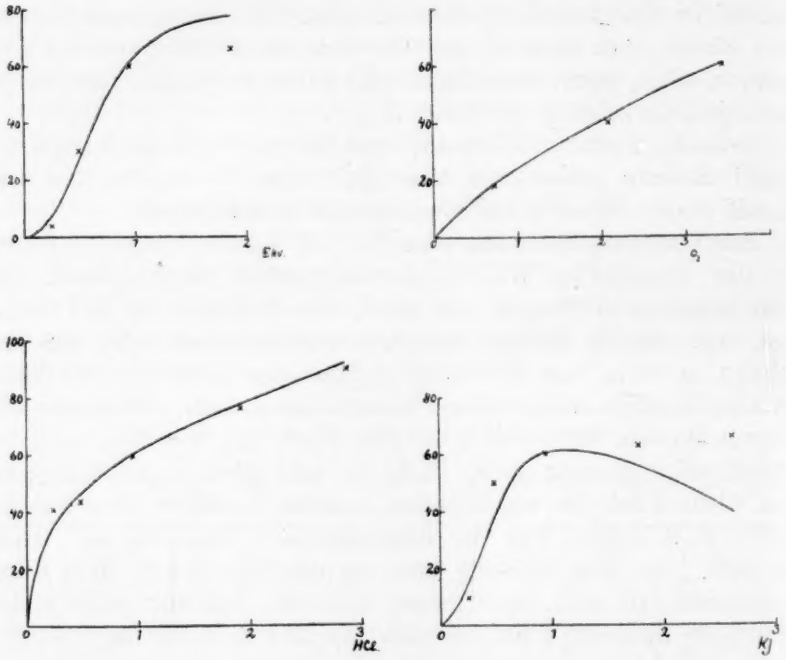


Fig. 8.

bei Änderung der Kaliumjodidkonzentration aber wesentlich schlechter. Da aber die Differenz Beobachtung—Berechnung im einen Fall (1 norm. *HCl*) positiv, im anderen Fall (äquivalente Mengen) negativ ist, scheint es nicht möglich, sämtliche Beobachtungen in eine Formel zu vereinigen, und es muss also vorläufig dahingestellt bleiben, ob diese Abweichungen auf experimentellen Fehlern beruhen, oder eine tiefer liegende Ursache haben. In Anbetracht der Tatsache, dass die Geschwindigkeitskonstanten k für die Dunkelreaktion ähnliche und gleichgerichtete Abweichungen zeigen (siehe unten), erscheint die letztere Möglichkeit als die wahrscheinlichere.

Die Geschwindigkeitskonstante k_1.

Die Dunkelreaktion kommt, wie es voran besprochen wurde, teils durch die direkte Oxydation des Jodions, teils durch die Wirkung der schon vorhandenen Trijodionen zustande. Die letztere Wirkung ist der Konzentration des Trijodions proportional. Von diesen wird aber in jedem Momente nur ein geringer Bruchteil aktiv sein, indem sie den kritischen Energieinhalt besitzen. Von diesen geht dann die Wirkung auf die angrenzenden Jodionen über, und es liegt kein Grund vor, anzunehmen, dass diese Fernwirkung sich anders äussern sollte, als bei den durch Lichtabsorption aktivierten Trijodionen, d. h. der Induktionsfaktor für die Dunkelreaktion wird den gleichen Wert haben wie der photochemische Induktionsfaktor für die gleiche Lösung. Die Konstante k_1 gibt an, wie viele Mol Jodion jedes Mol Trijodion in dieser Weise pro Minute oxydieren kann, und der Quotient $k_1 : K$ muss folglich den aktiven Bruchteil der Trijodionen angeben, welche pro Minute gebildet (und weiter umgewandelt) werden.

Die Tabelle 17 enthält die Werte dieses Quotienten für 20·0° und 30·0°, wobei die sicher nicht ganz zutreffende Annahme gemacht wurde, dass der photochemische Induktionsfaktor von der Temperatur unabhängig ist.

Tabelle 17.

KJ	*HCl*	$(k_1 : K) \cdot 10^4$ für 20·0°	$(k_1 : K) \cdot 10^4$ für 30·0°
Versuche mit Sauerstoff.			
0·954	0·954	0·32 1	0·84 1
0·954	1·910	0·48 1·50	1·16 1·38
0·954	2·861	0·37 1·15	1·07 1·27
0·954	0·954	0·32 1	0·84 1
1·786	0·915	0·63 1·97	1·91 2·27
2·619	0·873	0·72 2·25	1·99 2·37
0·954	0·954	0·32 1	0·84 1
1·860	1·860	1·14 3·56	1·83 2·18

0·954 *KJ*, 0·954 *HCl*.

O_2	$(k_1 : K) \cdot 10^4$ für 20·0°	$(k_1 : K) \cdot 10^4$ für 30·0°
1	0·32 1	0·84 1
0·6	0·24 0·75	0·49 0·58
0·2	0·34 1·06	1·14 1·36

Die Unsicherheit, mit welcher die Werte von k_1 behaftet sind, tritt auch in dieser Tabelle stark hervor. Trotzdem darf man wohl annehmen, dass der aktive Bruchteil der Trijodionen von den Konzentrationen der Salzsäure und des Sauerstoffs unabhängig ist, wogegen er mit der Kaliumjodidkonzentration steigt. Als Mittel von $(k_1 : K)$ für die beiden ersten Fälle ergibt sich $0{\cdot}33 \cdot 10^{-4}$, und mit Hilfe dieser Grösse sind die in der Tabelle im vorigen Abschnitt aufgeführten korrigierten Werte von K erhalten worden, indem man von den Konstanten k_1 als richtig ausging.

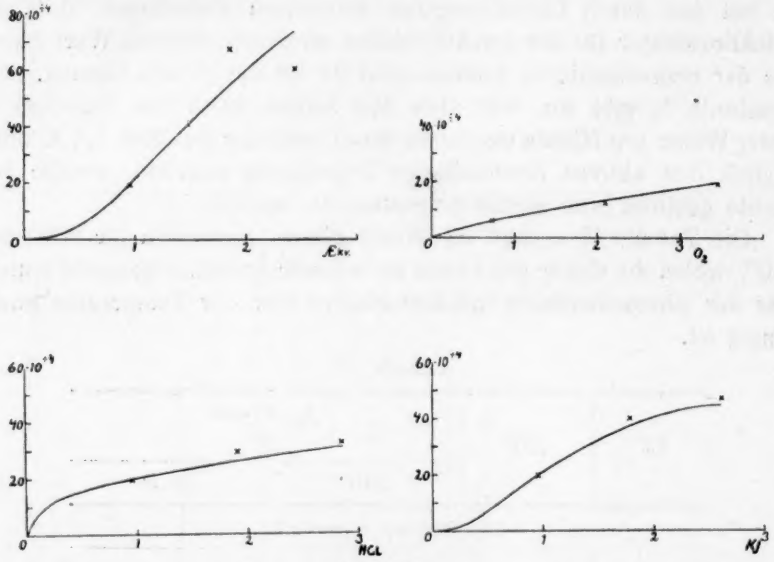


Fig. 9.

Die Trijodionen werden nach der Gleichung

$$J^- + J_2 \rightleftarrows J_3^-$$

gebildet. Da die Gleichgewichtskonstante sehr klein ist[1]), wird die relative Konzentration des Trijodions nur in sehr geringem Grade von der Konzentration des Jodions abhängig sein. Jede Abhängigkeit des aktiven Bruchteils der Trijodionen von den Konzentrationen der anderen Stoffe muss deshalb auf eine Änderung der Energieverteilung unter den Trijodionen beruhen. Es stimmt dies aufs beste mit den Ergebnissen der Extinktionsmessungen überein, welche zeigen, dass die

[1]) Siehe z. B. J. N. Brönsted und Kai Pedersen, Zeitschr. f. physik. Chemie **103**, 312 (1922).

Form der Extinktionskurve von der Konzentration der Salzsäure (und wohl auch des Sauerstoffs) weitgehend unabhängig ist, wogegen sie mit der Kaliumjodidkonzentration stark variiert. Bei steigender Konzentration des Kaliumjodids nimmt die langwellige Absorption zu, die kurzwellige ab. Die aktiven Trijodionen, welche die kritische Energie erlangt haben, müssen folglich am langwelligen Ende des Absorptionsspektrums befindlich sein, was wiederum sehr gut mit dem im vorigen Abschnitt gezogenen Schluss übereinstimmt, dass die Eigenenergien der Moleküle desto grösser sein müssen, je kleiner die absorbierten Quanten sind.

Die teilweise Konstanz der Quotienten $k_1 : K$ zeigt, dass die Exponenten für Salzsäure und Sauerstoff für beide Konstanten gleich sein müssen, wogegen Kaliumjodid in der Formel für k_1 entweder einen anderen Exponent oder einen anderen Extinktionskoeffizient als für K haben muss.

Die Formel für k_1 lautet:

$$k_1 = 228 \cdot c_{KJ}^{4} \cdot c_{HCl}^{0.5} \cdot c_{1/4\,O_2}^{0.75} \cdot 10^{-3.17 \cdot c_{KJ}^{1/3}}.$$

Die Fig. 9 zeigt die berechneten und die beobachteten Werte. Die Übereinstimmung ist so gut, wie man es nur bei der relativ grossen Ungenauigkeit von k_1 erwarten kann.

Die Geschwindigkeitskonstante k.

Die Konstante k verläuft durchgehend ganz anders als die beiden anderen Geschwindigkeitskonstanten. Sie lässt sich aber durch eine Formel gleicher Art ausdrücken, nur mit anderen Exponenten. Die Formel lautet:

$$k = 2.86 \cdot c_{KJ}^{2} \cdot c_{HCl} \cdot c_{1/4\,O_2}^{1.5} \cdot 10^{-1.51 \cdot c_{KJ}^{1/3}}.$$

Die Fig. 10 zeigt die berechneten und die beobachteten Werte. Die Übereinstimmung ist ganz gut, zeigt aber ähnliche Abweichungen wie die Grösse K. Die Verwendung der berechneten Werte von k für die Berechnung von K würde noch grössere Abweichungen bei der letztgenannten Konstante ergeben, so dass eine unbekannte, aber bedeutungsvolle Ursache für die Abweichungen vorliegen muss.

Beim Vergleich der Formeln für K, k_1 und k fällt es auf, dass die Exponenten für K und k_1 überall doppelt so gross sind als für k. Dieses Verhältnis scheint dazu berufen, gewisse Aufschlüsse über den Mechanismus der betreffenden sekundären Prozesse zu geben. Da das

Beobachtungsmaterial noch sehr dürftig ist, möchte ich weitere Betrachtungen in dieser Richtung bis auf spätere Gelegenheiten aufschieben.

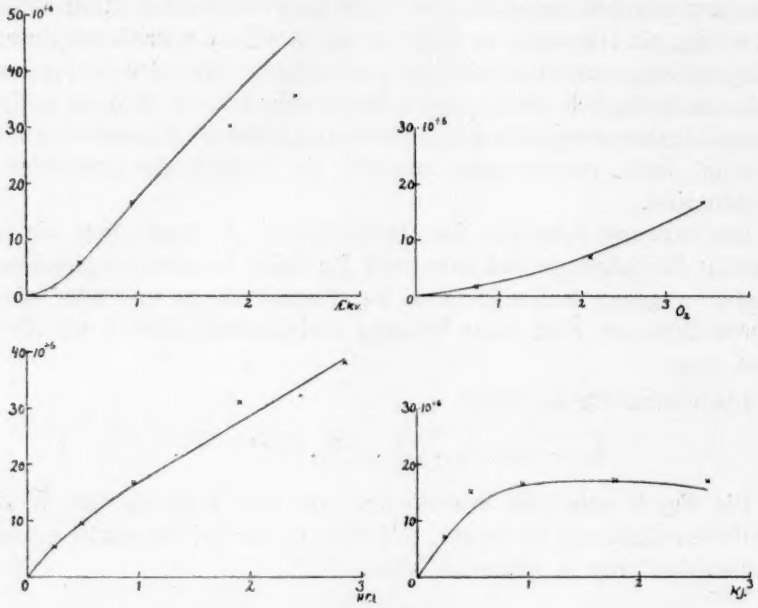


Fig. 10.

8. Die Berechnung anderer Versuche.

Wie die vorstehenden Abschnitte zeigen, sind zur vollständigen Berechnung einer photochemischen Reaktion nach dem hier gegebenen Schema die folgenden Daten notwendig:

1. Die absoluten Werte der einfallenden Energiemengen.

2. Die Extinktionskoeffizienten für die betreffenden Wellenlängen und Lösungen.

3. Geschwindigkeitsmessungen (für die reine Lichtreaktion) bei möglichst verschiedenem Werte der einfallenden Energie.

Wenn diese letztere Forderung auch nur für eine einzelne Wellenlänge erfüllt ist, lässt sich daraus die Reaktionsgeschwindigkeit für jede andere Wellenlänge berechnen.

Ist die dritte Bedingung nur für eine einzelne Lösung erfüllt, lassen sich jedoch die photochemischen Induktionsfaktoren (und damit auch die Reaktionsgeschwindigkeiten) auch für andere Lösungen (wo nur ein Energiewert für jede Wellenlänge vorliegt) berechnen, wenn

4. für jede Lösung eine vollständige Extinktionskurve für das betreffende Absorptionsband bekannt ist.

Bei der Durchsicht der Literatur habe ich keinen einzigen Fall finden können, wo diese Bedingungen erfüllt sind. Fast überall ist für jede Wellenlänge nur ein einziger Energiewert verwendet worden. Die einzige Ausnahme bildet die Untersuchung von E. Warburg[1]) über die Desozonisierung, wo bei den stickstoffhaltigen Mischungen zufällig zwei Versuche mit der gleichen Ozonkonzentration, aber ziemlich verschiedene Energiemengen ausgeführt wurden. Trotzdem eignen sich diese Versuche nur schlecht für die Berechnung, weil zwei Konzentrationen auf einmal verändert werden, wie es ja gewöhnlich bei der Untersuchung von Gasreaktionen der Fall ist. Infolgedessen ist es nicht möglich, eine eventuelle sekundäre Extinktion von Seiten des Ozons ausfindig zu machen, und die folgenden Angaben (Tabelle 18) über die sekundäre Extinktion des Stickstoffs sind deshalb nur mit Vorbehalt aufzunehmen.

Die Bestrahlungszeit war 240 Sekunden, und f ist für diese Zeit gleich 4·46. Der Extinktionskoeffizient für 253 $\mu\mu$ ist 2795, $d = 1{\cdot}9$. Die verwendete Formel ist

$$K = \text{konst. } 10^{-\alpha_{N_2} \cdot C_{N_2}^{1/3}}.$$

Tabelle 18.

$c_{O_3} \cdot 10^3$	$c_{N_2} \cdot 10^3$	K	α_{N_2}	konst. 10^{-51}	$K_{ber.}$
1·14	43·50	2·75	10·8	5·6	2·8
0·63	44·01	1·96	16·5	6·3	1·7
0·290	44·35	1·15	12·0	5·0	1·3
0·207	44·44	1·40	15·4	6·6	1·2
0·201	44·44	1·13	12·8	5·2	1·2
0·200	44·44	1·30	19·0	6·2	1·2
0·188	44·46	0·91	18·1	4·4	1·2
0·188	44·46	0·96	19·8	4·6	1·2
0·177	44·47	0·87	8·3	4·2	1·2
0·133	44·51	1·66	12·4	8·3	1·1
0·132	44·51	1·28	15·2	6·5	1·1
0·127	44·52	1·08	15·8	5·4	1·1
0·098	44·54	1·01	15·1	5·2	1·1
0·079	44·56	1·03	13·3	5·4	1·1
0·075	44·57	1·15		6·0	1·1
			14·61	$5{\cdot}67 \cdot 10^{51}$	

Für die Mischungen mit Helium erhält man in gleicher Weise, indem die Konstante gleich $5{\cdot}67 \cdot 10^{51}$ gesetzt wird:

[1]) Sitzungsber. d. Kgl. preuss. Akad. d. Wiss. **1913**, XXXIV.

$c_{O_3} \cdot 10^3$	$c_{He} \cdot 10^3$	K	α_{He}	$K_{ber.}$
0·161	44·48	1·68	14·55	1·68
0·192	44·45	1·80	14·55	1·80
			14·55	

Auch die Mischungen mit Sauerstoff lassen sich, mit Ausnahme der konzentriertesten, nach einer ähnlichen Formel berechnen, wobei jedoch berücksichtigt werden muss, dass der verwendete Sauerstoff nur 95·5 %ig war. Der Rest wird als Stickstoff in Rechnung gebracht (Tabelle 19).

Tabelle 19.

$c_{O_3} \cdot 10^3$	$c_{O_2} \cdot 10^3$	$c_{N_2} \cdot 10^3$	K	α_{O_2}	$K_{ber.}$	
					I	II
4·15	38·67	1·82	3·52	15·15	12·0	4·68
1·30	41·39	1·95	1·68	14·75	0·81	0·78
0·836	41·84	1·97	0·75	14·80	0·52	0·54
0·335	42·31	2·00	0·49	14·81	0·35	0·46
0·210	42·43	2·00	0·29	14·90	0·34	0·47
0·210	42·43	2·00	0·27	14·90	0·34	0·47
0·156	42·49	2·00	0·29	14·85	0·28	0·36
0·080	42·56	2·00	0·32	14·82	0·25	0·35
				14·87		

Die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den berechneten (I) Werten von K ist nicht besonders gut, besonders bei den beiden ersten Versuchen. Nimmt man dagegen an, dass auch das Ozon eine messbare Absorption der sekundären Strahlung ausübt, und setzt $\alpha_{O_3} = 5{\cdot}25$, $\alpha_{O_2} = 14{\cdot}80$, erhält man die unter II aufgeführten Werte für K, welche etwas besser stimmen. Die vorliegenden Daten sind also nicht umfassend genug, um eine sichere Berechnung zuzulassen.

Auch die Versuche von R. O. Griffith und J. Mac Willie[1]) lassen sich in der hier besprochenen Weise deuten. Die Geschwindigkeit der Ozonzersetzung im sichtbaren Lichte nimmt bei Zumischung verschiedener Gase in der Reihenfolge: O_2, CO_2, CO, N_2, A, He zu, was sehr gut mit der bekannten, abnehmenden Absorptionsfähigkeit dieser Gase im äusseren Ultraviolett übereinstimmt.

In vielen Fällen lässt sich aber auch aus den Versuchen, wo nur eine einzige Energiemenge verwendet wurde, etwas herausholen. Die Bedingungen dafür sind erstens, dass die anfängliche Konzentration des

[1]) Journ. chem. Soc. **123**, 2767 (1923).

eigentlich lichtempfindlichen Stoffes in sämtlichen Versuchen gleich ist, zweitens, dass der gemessene Umsatz nur einen kleinen Bruchteil von dem überhaupt möglichen ausmacht, und drittens, dass keine anderen Stoffe zugegen sind, welche die einfallende wirksame Strahlung stark absorbieren. Unter diesen Umständen wird der photochemische Induktionsfaktor dem gesamten Umsatz direkt proportional, und die Relationen zwischen dem Induktionsfaktor und den Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer lassen sich folglich berechnen. Diese Bedingungen sind erfüllt z. B. in den Untersuchungen von F. Weigert[1]) über die Sauerstoffhemmung bei der Oxydation von Chinin, Fluorescein—Ammonium, Erythrosin—Jod, Kaliumferrocyanid in neutraler und alkalischer Lösung. In den drei erstgenannten Beispielen nimmt die Oxydationsgeschwindigkeit mit steigender Sauerstoffkonzentration ab. Die Versuche lassen sich nach der Formel

$$\frac{\partial x}{\partial t} = k \cdot 10^{-\alpha \cdot C_{O_2}^{1/3}}$$

berechnen. Bei einer Löslichkeit des Sauerstoffs von $1{\cdot}62 \cdot 10^{-3}$ Mol pro Liter (15°) werden die den relativen Sauerstoffdrucken p entsprechenden Extinktionskoeffizienten für

Chinin.

$p =$	$\frac{\partial c}{\partial t} =$	$\alpha =$
0·62	6·85	3·3
1·08	4·72	3·1
1·17	4·5	3·1
1·81	3·54	3·0
2·1	1·76	2·2
3·15	1·80	2·4
5·3	1·20	2·1
21	1·00	2·9
42·2	0·60	3·1
64	0·43	3·6
96	0·264	8·5
100	0·23	

Fluorescein—Ammonium.

$p =$	$\frac{\partial c}{\partial t} =$	$\alpha =$
1·5	0·58	2·0
21	0·317	2·6
96	0·086	

Erythrosin—Jod.

$p =$	$\frac{\partial c}{\partial t} =$	$\alpha =$
1·5	0·36	2·4
21	0·102	2·0
96	0·039	

[1]) Nernst-Festschrift S. 464 (1912).

Die Oxydation des Kaliumferrocyanids lässt sich dagegen nach der Formel

$$\frac{\partial x}{\partial t} = k \cdot C_{O_2} \cdot 10^{-\alpha \cdot C_{O_2}^{1/3}}$$

berechnen.

K_4FeCy_6.			$K_4FeCy_6 + NaOH$.		
$p =$	$\frac{\partial c}{\partial t} =$	$\alpha =$	$p =$	$\frac{\partial c}{\partial t} =$	$\alpha =$
1·5	0·037		1·5	0·09	
21	0·096	3·1	21	0·175	3·2
96	0·131	2·5	96	0·29	2·0

Es ist wert zu bemerken, dass der Extinktionskoeffizient bei sämtlichen Oxydationen ungefähr den gleichen Wert hat.

Die gleiche Formel wie für Kaliumferrocyanid gilt auch für die langsame Oxydation des Phosphors, wo bekanntlich die Geschwindigkeit mit steigender Sauerstoffkonzentration zunächst stark zunimmt, dann ungefähr konstant bleibt, darauf stark abnimmt, um bei einem bestimmten Sauerstoffdruck Null zu werden. Die folgenden Geschwindigkeitswerte sind der von Th. Ewan[1]) gegebenen Kurve entnommen.

$p =$	$\frac{\partial c}{\partial t} =$	$\alpha =$
12	150	
25	230	5·5
50	310	5·8
100	395	5·5
150	435	5·5
200	450	5·5
250	460	5·5
300	467	5·5
350	465	5·3
400	455	5·3
450	448	5·3
500	417	5·5
550	355	5·8
600	255	6·3
650	148	6·7
700	0	

Die sehr gute Konstanz der Extinktionskoeffizienten für die sekundäre Strahlung bildet eine Bestätigung der früher von mir[2]) ausgesprochenen Ansicht, dass auch die induzierten Reaktionen durch Reaktionsstrahlung von dem einen auf den anderen der gleichzeitig verlaufenden Prozesse zustande kommen.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chiemie **16**, 316 (1895).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **100**, 566 (1922).

Resultate dieser Arbeit.

1. Gemessen wurde: die Extinktion des Jods in verschiedenen Lösungen von Kaliumjodid und Salzsäure, die Dichte dieser Lösungen, die Löslichkeit des Sauerstoffs in diesen Lösungen, die Oxydationsgeschwindigkeit des Jodwasserstoffs im Dunkeln und bei Bestrahlung mit den Wellenlängen 436, 405, 366, 313, 280 (und 254) $\mu\mu$.

2. Es wird darauf aufmerksam gemacht, dass die Titration des Jods nur in schwach sauren Lösungen vorgenommen werden darf.

3. Die Oxydationsgeschwindigkeit im Dunkeln bei 20° und 30° lässt sich auffassen als eine Kombination der Oxydation von Jodion (Geschwindigkeit konstant) und von Trijodion. Im letzteren Fall ist die Geschwindigkeit proportional der Jodkonzentration.

4. Die Temperaturkoeffizienten der beiden Dunkelreaktionen hängen sehr stark von der Zusammensetzung der Lösung ab.

5. Die photochemische Oxydationsgeschwindigkeit des Jodwasserstoffs nimmt mit steigender Strahlungsenergie zunächst zu, um von einer gewissen Energiemenge ab konstant zu werden.

6. Es wird angenommen, dass in jeder Zeiteinheit ein gewisser Bruchteil der vorhandenen Trijodionen in einen solchen Zustand gelangen, dass sie eine bestimmte Wellenlänge absorbieren können. Dieser Bruchteil lässt sich aus den Bestrahlungsversuchen berechnen.

7. Es wird angenommen, dass nur diejenigen Trijodionen, welche ein Quant aufnehmen, dadurch photochemisch aktiviert werden, so dass sie sekundär eine Oxydation von Jodionen veranlassen, während die Aufnahme von zwei oder mehreren Quanten keine Aktivierung in diesem Sinne bewirkt.

8. Auf dieser Grundlage lässt sich die Wirkung der Bestrahlung auf eine Konstante, den photochemischen Induktionsfaktor, zurückführen, der von der verwendeten Energie und der Wellenlänge unabhängig ist, mit der Zusammensetzung der Lösung aber variiert.

9. Aus den Versuchen lässt sich der Bruchteil der absorbierten Energie berechnen, der für die photochemische Aktivierung der Trijodionen ausgenutzt wird. Er nimmt mit zunehmender Energie und Extinktion ab.

10. Der photochemische Induktionsfaktor bedeutet die Anzahl Jodionen, die vermittelst eines aktivierten Trijodions oxydiert werden. Diese Wirkung lässt sich als eine sekundäre Strahlungsreaktion auffassen.

11. Von dieser Auffassung ausgehend, kommt man zu den folgenden Formeln:

Für den photochemischen Induktionsfaktor:

$$K = 1{\cdot}52 \cdot 10^{8} \cdot c_{KJ}^{4} \cdot c_{HCl}^{0{\cdot}5} \cdot c_{^1/_4 O_2}^{0{\cdot}75} \cdot 10^{-4{\cdot}53 \cdot c_{KJ}^{1/3}}.$$

Für die Oxydation der Jodionen im Dunkeln:

$$k = 2{\cdot}86 \cdot c_{KJ}^{2} \cdot c_{HCl} \cdot c_{^1/_4 O_2}^{1{\cdot}5} \cdot 10^{-1{\cdot}51 \cdot c_{KJ}^{1/3}}.$$

Für die Oxydation der Trijodionen im Dunkeln:

$$k_1 = 228 \cdot c_{KJ}^{4} \cdot c_{HCl}^{0{\cdot}5} \cdot c_{^1/_4 O_2}^{0{\cdot}75} \cdot 10^{-3{\cdot}17 \cdot c_{KJ}^{1/3}}.$$

12. Aus den Versuchen lässt sich der Bruchteil der vorhandenen Trijodionen berechnen, welche pro Minute im Dunkeln den kritischen Energiewert annehmen (kritisch aktiv werden).

13. Die Eigenenergie der Trijodionen ist desto grösser, je kleiner die Quanten sind, welche sie absorbieren. Die kritisch aktiven Trijodionen liegen in diesem Sinne am langwelligen Ende des Absorptionsspektrums.

14. Die Änderung der Extinktionskurve mit der Kaliumjodidkonzentration beruht auf einer Änderung in der Energieverteilung unter den Trijodionen. Dagegen ist die Änderung der Konzentration von Salzsäure, Sauerstoff und Jod ohne Einfluss auf diese Energieverteilung.

15. Die hier dargelegten Prinzipien lassen sich auch auf die Messungen von E. Warburg über die photochemische Desozonisierung und die Untersuchungen von Weigert über die photochemische Sauerstoffhemmung anwenden.

16. Auch die Autoxydation des Phosphors, als Beispiel einer induzierten Reaktion, lässt sich nach dem gleichen Schema berechnen.

Kopenhagen, Dezember 1923.

Bücherschau.

Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien von Prof. Lassar-Cohn. Fünfte Auflage. Allgemeiner Teil. IX + 362 Seiten. Leopold Voss, Leipzig 1923. Broschiert G. Z. 11.

Von dem bekannten Werk liegt eine neue Auflage des Allgemeinen Teiles vor, der die im organischen Laboratorium angewandten Methoden des Destillierens, Kristallisierens, Filtrierens und anderer Operationen, der Bestimmung von Schmelzpunkt, Siedepunkt, Molekulargewicht und zum Schluss die der Analyse beschreibt. Die Tatsache, dass nach der ersten Auflage von 1890 jetzt eine fünfte nötig geworden ist, beweist, dass das Buch seinen Leserkreis gefunden hat und einem Bedürfnis entsprach. Dass es so gut ist, wie das heute möglich ist, ist damit freilich nicht gesagt, und der Berichterstatter ist der Meinung, dass das durchaus nicht der Fall ist.

Dies auszusprechen wird ihm einigermassen erschwert durch die Tatsache, dass der Verfasser vor reichlich einem Jahr gestorben ist, das fertige Manuskript zurücklassend, so dass nur für die Korrekturen und für einige Arbeit am Register fremde Hilfe (Dr. v. Heygendorff-Leipzig) nötig war. De mortuis nihil nisi bene — aber das Werk ist der Kritik vorgelegt worden, und sie kann vielleicht dazu verhelfen, dass eine erneute Auflage vorhandene Fehler vermeidet und den guten Kern des Ganzen besser zur Geltung bringt.

Der ist zweifellos vorhanden; der erfahrene Praktiker hat seine eigenen Laboratoriumserfahrungen in klarer Darstellung niedergelegt und mit emsigsten Fleiss die Vorschläge gesammelt, die auf all den einzelnen Gebieten von den Fachgenossen gemacht worden sind. Aber dabei ist er vielfach gar zu wenig kritisch vorgegangen — es werden Verfahren in ausführlichster Breite beschrieben, die einmal für eine Arbeit oder eine kleine Reihe von Arbeiten von einem Fachgenossen ausgebildet wurden und die in der gleichen Form kaum je wieder verwendet werden (z. B. die besonderen Anordnungen der Destillation im Vakuum der Quecksilberpumpe und ähnliches). Schwerer noch wiegt der Vorwurf, dass die Entwicklung der letzten Jahre nur ganz vereinzelt mitgemacht worden ist: gerade die moderne Hochvakuumapparatur fehlt so gut wie völlig, dass es für Einschmelzröhren Spezialgläser gibt, ist unbekannt, der von Haber und seiner Schule eingeführte Konusverschluss für Einschlussrohre und Autoklaven ebenso und solche Mängel liessen sich noch viele anführen.

Ebenso verbesserungsbedürftig ist des Buches Stellung zu allem was mit physikalischer Chemie zusammenhängt: bei der entfärbenden Wirkung der Kohle und der Fullererde fehlt das Wort Adsorption vollkommen, was über die Begründung der Molekulargewichtsbestimmung aus den Gasdichten und der Gefrierpunktserniedrigung gesagt wird, ist für den Physikochemiker einigermassen schmerzhaft zu lesen, dass neben Schmelzpunkt und Siedepunkt auch Lichtbrechung und Drehung der Polarisationsebene vielbestimmte Grössen sind, wird völlig unterdrückt.

Ganz eigenartig ist die Erledigung des Kapitels: Analyse. Hier wird am Anfang „zur Frage der Elementaranalyse“ gesagt, es sei nicht mehr zeitgemäss, sie selbst auszuführen; man mache sich schon lange nicht mehr die Präparate selbst, sondern kaufe sie, und so müsse man jetzt die Analysen im Handelslaboratorium machen lassen, wodurch man sicherer und infolge der grossen Zeitersparnis viel billiger dazu gelange. Dem wird mancher Student begeistert zustimmen, der sich heute vergeblich mit seinen „Verbrennungen“ abmüht, aber hierin denkt der Berichterstatter noch altmodisch und mit ihm wohl die meisten der „organischen“ Kollegen.

Diese Verweisung der Elementaranalyse aus dem Lehr- und Forschungslaboratorium veranlasst nun den Verfasser, die 25 Druckseiten, die ihr in früheren Auflagen gewidmet waren, zu kassieren — von Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff ist gar nicht die Rede. Wohl aber wird, offensichtlich in der früheren Breite, die Bestimmung des Stickstoffs — auch durch Verbrennung neben Wasserstoff — die der Halogene und des Schwefels beschrieben, natürlich nicht, ohne dass dabei Operationen und Apparate verwendet wurden, deren erste und ausführliche Darstellung mit dem eliminierten Kapitel verschwunden ist.

Es darf als sicher angesehen werden, dass der Verfasser eine solche Inkonsequenz würde beseitigt haben, wenn er das Werk noch selbst bis zu Ende hätte führen können. Dass es der Herausgeber nicht getan hat, mag pietätvoll gemeint sein, zweckmässig war es kaum.

So bedarf das Werk, wenn es unter neuer Ägide vor die Fachgenossen treten soll, erheblicher Überarbeitung; wird ihm diese in verständnisvoller Weise zu teil, so kann es zweifellos seine guten Grundlagen wieder voll in Erscheinung treten lassen und neuen Generationen von Studierenden und Forschern ein nützlicher Führer sein.

Bodenstein.

Versuche über Pflanzenhybriden. Zwei Abhandlungen (1866 und 1870) von Gregor Mendel, herausgegeben von Erich von Tschermak. Vierte Auflage. 68 Seiten. Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 121. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1923.

In vierter Auflage ist hiermit Gregor Mendels Abhandlung „Versuche über Pflanzenhybriden“ erschienen, nachdem sie von 1865—1900 in den Verhandlungen des naturforschenden Vereins in Brünn völlig unbeachtet geblieben war. In knapper Form sind die heute als allgemein gültig erkannten Vererbungsregeln auf Grund eingehender experimenteller Untersuchungen darin niedergelegt. Das Mittel, das Mendel anwandte, um das Geheimnis der Vererbung aufzudecken, und zwar als einziger bis zu Correns, war die Statistik. Andere Forscher hatten die Gesamterscheinung von Bastarden betrachtet, er beobachtete die Vererbung einzelner Eigenschaften an Hybriden von auf Konstanz in der Vererbung geprüftem Material und zählte. So fand er bei der Kreuzung von Erbsenrassen das Gesetz der Gleichförmigkeit der ersten Hybrid-Generation und die Spaltungsregeln in den folgenden Generationen für Rassen, die sich in einem oder mehreren Merkmalen unterscheiden. Daraus schloss er auf die Unabhängigkeit der Erbanlagen, und Rückkreuzungsversuche bestätigten diese Auffassung. Dem heutigen Leser stehen die Ergebnisse der Zellkernforschung zu Gebote, die ein Licht auf den Mechanismus des Vererbungsgeschehens werfen. Mendel hat nichts davon gekannt und doch die Gesetze, deren Allgemeingültigkeit er wegen Versuche an einem ungeeigneten Objekt (Hieracium) nicht beweisen konnte, in voller Klarheit aufgestellt.

A. v. Ranke, Berlin.

Grundbegriffe der Kolloidchemie und ihre Anwendungen in Biologie und Medizin. Einführende Vorlesungen von Dr. Hans Handovsky. 65 Seiten mit 6 Abbildungen. Julius Springer, Berlin 1923. G.-Z. 2,2.

Es ist bekanntlich nicht immer leicht, über ein grosses Gebiet kurz zu schreiben; der Verfasser hat es versucht und gibt hier eine ausserordentlich gedrängte Einführung in die Grundbegriffe der Kolloidchemie und dazu noch die Grundzüge ihrer Anwendung auf Biologie und Medizin. In einer solchen Kürze stecken Gefahren: an einigen Stellen wird kaum mehr als die Nomenklatur gegeben. Aber im ganzen muss man sagen, dass Verfasser diese Schwierigkeiten gut überwunden hat. Historisches und Namen sind ganz vermieden, und das mit Recht für eine Einführung. Für spätere Auflagen sei auf einige störende Kleinigkeiten hingewiesen: S. 3, Zeile 11 von unten macht das Wort „bereits" stutzig, da doch bei Molekulardispersen die Oberfläche noch grösser sein müsste als bei Kolloiden. S. 11 ist die Verknüpfung zwischen Oberflächenspannung und Verdampfung falsch: es ist nicht die Oberflächenspannung, welche die Moleküle von der Verdampfung zurückhält. Der Text zu Abb. 3 ist gerade umgekehrt, wie die Figur darstellt; diese Teilchen wären positiv geladen.

Dem Referenten gefallen die Kapitel über die Anwendungen ganz besonders. In des Verfassers früher erschienener „Einführung" wurde ein im Verhältnis zum ganzen kleines Kapitel über dieses Thema gegeben, welches recht gut war. Hier scheint es dem Referenten noch besser geglückt, weil die Anwendungen im Verhältnis zum Umfang des Buches reichlich entwickelt werden. Auch sind hier die Anwendungen unmittelbarer mit den Problemen der Kolloidchemie verknüpft; eine ganze Anzahl Erscheinungen werden überhaupt nur in diesem Zusammenhang erläutert. Dem Biologen und Mediziner, der mit Kolloidchemie anfängt, wird man das Büchlein mit gutem Gewissen empfehlen können. Als Vorstufe zum Studium der grösseren Werke von Höber, Bechhold, Schade usw. wird es manchem nützlich sein, da er hier viele Einzelheiten und die Methodik in einem grossen Zusammenhang vorgeführt bekommt und die Wesentlichkeiten dabei herausgehoben sind.

A. Kuhn.

Die Röntgenstrahlen von P. Cermak (Giessen). 130 Seiten mit 112 Abbildungen im Text. Johann Ambr. Barth, Leipzig 1923. G. 4.

Mit dieser Neuerscheinung ist die Cermaksche Behandlung der modernen Röntgenstrahlphysik im Graetzschen „Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus" einen weiterem Kreise zugänglich gemacht. Das Buch ist von einem Experimentalphysiker geschrieben, der durchweg auf modernem Standpunkt steht: Die Röntgenstrahlenphysik ist ein Teil der allgemeinen Spektroskopie und das Interesse der Spektroskopie beruht auf den Einblicken, welche sie uns in das Innere des Atoms verschafft. Es ist eine Leistung, das ungeheure experimentelle Material, welches in den letzten 15 Jahren in der Literatur aller Völker niedergelegt ist, auf dem knappen Raum von 130 Seiten so klar und übersichtlich zu behandeln. Manches musste dabei zu kurz kommen; und wenn man dann in der (stets mitangegebenen) Originalliteratur nachsuchen muss, so wird der Zeitverlust vielfach kompensiert durch die glückliche Disposition, durch die gute Darstellung und die sehr zahlreichen — fast auf jeder Seite eine! — Figuren. Es ist zu begrüssen, dass endlich — nachdem R. Pohls Monographie über die Physik der Röntgenstrahlen aus dem Jahre 1912 in vielem durch die Fortschritte der Forschung überholt war — ein kurzgefasstes modernes Handbuch der Röntgenstrahlen wieder dem Schüler und Lehrer zur Verfügung steht, ein gutes und sogar nicht teures Buch.

Walther Gerlach, Frankfurt a. M.

Physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe von Dr. med. Rudolf Höber, a. o. Professor der Physiologie an der Universität Kiel. Fünfte neubearbeitete Auflage.

Wer als Physikochemiker die Fragen, die die Gesamtheit aller biologischen Forschungsgebiete an die physikalischen Chemiker stellt, kennen lernen will, wird in diesem Buche ein reiches, dankbares Tätigkeitsgebiet, das noch in voller Entwicklung begriffen ist, finden. Wer in Botanik, Zoologie und Medizin sich physiologischen oder verwandten Problemen widmet, wird in der jetzigen Epoche nicht mehr um die physikalische Seite dieser Fragen, die in diesem Werk zum erstenmal bahnbrechend zusammengefasst sind, herumkommen. Es liegt seit 1902 bereits die fünfte Auflage vor. Sie ist gegen die früheren Auflagen noch weiter stark vermehrt worden, mir scheint es gegenüber der gewaltigen Vergrösserung des Stoffes ein glücklicher Griff, dass der Verfasser die ersten 6 Kapitel mehr der rein physikalisch-chemischen Seite der Fragen gewidmet hat. Es ist dies besonders für den Biologen eine grosse Erleichterung, wenn er zunächst an relativ einfacheren, teilweise auch biologischen Systemen in die in Frage kommenden Erscheinungen, Gesetze und Methoden der physikalischen Chemie so anschaulich eingeweiht wird.

Im ersten Kapitel sind die Erscheinungen der Osmose, der Gasgesetze, der Diffusion und der Konzentrationsgefälle behandelt und durch zahlreiche Beispiele sowohl rein chemischer als auch biologischer Natur belebt, wobei die osmotischen Eigenschaften der pflanzlichen und tierischen Zellen sowie der Gewebsflüssigkeiten besonders eingehend besprochen werden, auch die Probleme der Gefrierpunktskonstanz des Blutes von Säugetieren und Knochenfischen im Gegensatz zu dem übriger Meerestiere, deren Blutgefrierpunkt den Schwankungen des Salzgehaltes des umspülenden Meerwassers mehr oder weniger folgt. Das zweite Kapitel ist der elektrolytischen Dissoziation der Ionen, den Überführungserscheinungen und dem Massenwirkungsgesetz gewidmet. Als biologische Beispiele für das Löslichkeitsprodukt werden die harnsauren Salze im Hinblick auf die Fragen der Gicht behandelt. Als Ampholyte werden eingehender auch Aminosäuren mit ihren Dissoziationskonstanten als Basen und Säuren herangezogen, ebenso die Eiweisskörper mit ihrem isoelektrischen Punkt. In dem folgenden Kapitel wird die Wasserstoffionenkonzentration mit ihren verschiedenen Bestimmungsmethoden angeschlossen. Bei dieser Gelegenheit wird die Theorie der Konzentrationsketten, der Elektroden- und Flüssigkeitspotentiale eingehend erläutert. Besonders ausführlich kommt das Blut mit seiner Konstanz der Wasserstoffzahl zur Besprechung; die Reaktionsregulatorwirkung der im Blut vorhandenen Karbonate, Phosphate und Eiweisskörper sowie die Rolle der Kohlensäure bei der Atmung wird dabei ausführlich behandelt, ebenso wie die Rolle der Wasserstoffzahl für die Organflüssigkeit. Das vierte Kapitel bringt die Grenzflächenerscheinungen und die damit in Beziehung stehende Elektrokinese und anomale Osmose. Auch die Alternative: Adsorption oder chemische Bindung bei Immunkörperreaktionon wird erörtert. Dann folgt die Behandlung der Kolloide, wobei auch ihre osmotischen Eigenschaften und die Donnan-Gleichgewichte zur Sprache kommen, die die Verteilung von Kolloid und Elektrolyt zu beiden Seiten einer kolloid-undurchlässigen Membran behandelt. Bei den Suspensionskolloiden wird die Beziehung ihrer elektrischen Ladung zur Dispersität und der Einfluss der Elektrolyse darauf in den Vordergrund gerückt, wobei aber auch alle anderen wesentlichen Eigenschaften mit herangezogen werden. Dann kommen die hydrophilen Kolloide mit besonderer Berücksichtigung der Biokolloide. Das sechste Kapitel über die Reaktionsgeschwindigkeit und die Fermente beschliesst den ersten Abschnitt des Buches der betitelt wurde: Physikalische Chemie der homogenen und heterogenen Systeme und ihre Anwendung auf die Physiologie. Auch hier wird

eine Fülle biologischen Materials herangebracht, um an den in der belebten Welt vorhegenden Dissimilations- und Assimilationsvorgängen die zunächst an einfacheren Systemen abgeleiteten reaktionskinetischen und thermodynamischen Überlegungen anzuwenden und die wesentlichen für den Biologen in Frage kommenden Reaktionen zu beleuchten. Mit dem Schlusskapitel des ersten Bandes über die Permeabilität der Zelle und Gewebe beginnt dann der zweite mehr physiologisch gehaltene Abschnitt des Werkes. Er stellt die Resultate der diosmotischen, chemischen, optischen und biologischen Methoden und Untersuchungen über die Permeabilität und die physiologische und pathologische Permeabilitätsänderung zusammen und bringt auch die verschiedenen aufgestellten Theorien wie Lipoid-, Mosaik-, Adsorptions- und Porentheorie mit einer Fülle von zugehörigen physikalisch-chemischen Modellversuchen.

So stellt dieser erste Band mit seinem umfangreichen Literaturnachweis eine für alle naturwissenschaftlichen Disziplinen äusserst wichtige und interessante Beleuchtung der genannten Erscheinungen dar, sowohl zum Durcharbeiten als auch zum Nachschlagen ausserordentlich wertvoll und anregend. Der physikalisch chemisch weniger Eingeweihte kann es natürlich nicht wie einen Roman durchfliegen; trotzdem ist der ausserordentlich schwere physikalisch-chemische Stoff auch dem Mediziner durch die Art der Darstellung so mundgerecht gemacht, wie nur möglich, ohne dabei für den Physikochemiker an Reiz und an Gründlichkeit zu verlieren. *G. Labes.*

Leitfaden für chemische Übungen der Studierenden der Medizin von A. Franke. Zweite Auflage. 62 Seiten. F. Deuticke, Leipzig und Wien.

Es werden kurz beschrieben: die häufig verwendeten Reagentien, die qualitative Analyse — in den einzelnen Gruppen sind nur die Identitätsreaktionen angegeben —, die gesamte quantitative Analyse, die qualitative organische Analyse, nebst Reaktionen auf wichtigere organische Substanzen. Zum Schluss findet sich ein Kapitel über den Harn. Es ist nicht einfach, in so wenigen Seiten so vielerlei darzustellen. Es muss aber als gelungen bezeichnet werden. In der Massanalyse hätte die Bestimmung Karbonat neben Bikarbonat vielleicht mit als Aufgabe Aufnahme finden können und einiges mehr über die Indikatoren grsagt werden können, wo die p_H in der Medizin heute eine wichtige Rolle spielt. Auch wäre es wohl möglich gewesen, den mikrochemischen Nachweis einiger wichtiger Elemente mit einzubeziehen. *M. Kröger.*

Stereochemie von E. Wedekind. Dritte neubearbeitete und vermehrte Auflage. 134 Seiten mit 44 Figuren. Sammlung Göschen Nr. 201. Walter de Gruyter.

Es wird die Stereochemie des Kohlenstoffs, Stickstoffs und der anderen Elemente nebst den anorganischen Komplexverbindungen behandelt. Den Abschluss bildet ein Kapitel über Beeinflussung chemischer Reaktionen durch räumliche Faktoren. Es bedarf wohl kaum noch einer Empfehlung des guten Büchleins der bekannten Sammlung. Besonders sei auf die Wiedergabe der neueren Entwicklung beim dreiwertigen Stickstoff und den weiteren Ausbau der Wernerschen Untersuchungen hingewiesen. Kurze Behandlung erfährt auch die Spiranasymmetrie. Man vermisst eine kurze Zusammenstellung der neueren Zeitschriftenliteratur, in der Weise, wie sie für die Bearbeitungen in Buchform vorliegt. *M. Kröger.*

Die Stellung der Relativitätstheorie in der geistigen Entwicklung der Menschheit von Joseph Petzoldt. Zweite verbesserte und vermehrte Auflage. Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1923. Preis M. 2,7, (geb. 4,—).

So gut man verstehen kann, dass die Einsteinsche Relativitätstheorie über das bloss fachliche Interesse hinausragt, da sie ja das allgemeine Bild der Welt grundsätzlich so tief umgestaltet, wie das Werk des Kopernikus, Kepler und Newton, so gewagt erscheint das Unternehmen, sie in den Zusammenhang eines besonderen philosophischen Lehrgebäudes einzuspannen. Verfasser nimmt sie für den Machschen relativistischen Positivismus in Beschlag. „Der Kampf der Relativitätstheorie ist ein Kampf der Sinnesphysiologie und biologischen Psychologie gegen eine totenhafte, seelenlose Naturansicht" (S. III), nämlich die mechanische. Die Berührungspunkte der Relativitätstheorie mit dem Machschen Gedankenkreise, die Befolgung des Grundsatzes, in der Theorie nicht über das prinzipiell Beobachtbare hinauszugehen, werden nachdrücklich hervorgehoben. Im weiteren Verlauf aber führt seine philosophische Einstellung den Verfasser zu Behauptungen, die mit der Relativitätstheorie nichts zu tun haben und die ihr in einem Falle sogar widersprechen, im Falle des sog. Uhrenparadaxons nämlich, das, wie übrigens alle Fragen, mit geflissentlicher Vermeidung mathematischer Ausdrucksweise abgehandelt wird (S. 64). Auch in der neuen Auflage wird die irrtümliche Darstellung nicht berichtigt, sondern im Wesentlichen verteidigt (S. 85). Durch solche Widersprüche mit der physikalischen Theorie wird der Wert einer erkenntnistheoretischen Beurteilung der Relativitätstheorie aus dem Geiste Machs von einem seiner berufenen Schüler erheblich herabgemindert. An sich wäre diese Beurteilung nicht uninteressant, da ja Mach trotz der Verwahrung, die er in der nachgelassenen Optik gegen die ihm zugedachte Rolle einlegt, zu den Wegbereitern der Relativitätstheorie gehört. *T.*

Druckfehler-Berichtigung.

In der Abhandlung von H. Decker

„Über die Zahl der Atomringe im Molekül"

Zeitschr. f. physik. Chemie **107**, S. 111 ff. haben sich leider folgende Druckfehler eingeschlichen:

1. S. 113 in der Fussnote unten
   lies „$te - pr + 2qu + 2 = 0$" statt „$te - pr + qu + 2 = 0$".
2. S. 117, 6. Zeile von unten
   lies „$-\frac{1}{2} pr$" statt „$+\frac{1}{2} pr$".
3. S. 118, 14. Zeile von oben
   lies „$\overset{x}{E}_y H_{(x-2)y+2}$" statt „$\overset{x}{E}_y H_{(x+2)y+2}$".